N° d'ordre : 309

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 4014

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Michel CHÉZEAU

Etude des mouvements de réorientation et de diffusion dans quelques cristaux organiques par résonance magnétique protonique et relaxation magnétique en référentiels fixe et tournant.

Soutenue le 27 novembre 1970, devant la Commission d'Examen :

MM.	R. GAY	Professeur.	*Président.*
	A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur.	*Examinateurs.*
	B. LEMANCEAU	Professeur.	
	J.-G. POWLES	(Canterbury G. B.) Professeur.	
	C. BROT	Directeur de Recherches C.N.R.S.	

— 1970 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543506_0001

N° d'ordre : 309

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 4014

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Michel CHÉZEAU

Etude des mouvements de réorientation et de diffusion dans quelques cristaux organiques par résonance magnétique protonique et relaxation magnétique en référentiels fixe et tournant.

Soutenue le 27 novembre 1970, devant la Commission d'Examen :

MM.	R. GAY	Professeur.	*Président.*
	A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur.	*Examinateurs.*
	B. LEMANCEAU	Professeur.	
	J.-G. POWLES	(Canterbury G. B.) Professeur.	
	C. BROT	Directeur de Recherches C.N.R.S.	

— 1970 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de Bordeaux

—

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Président du Conseil Transitoire de Gestion : M. MARCHAND

Professeurs honoraires :

M. KASTLER..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. CAU
M. GENEVOIS

Professeurs :

M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. DAVID	Physiologie végétale
M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la Physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique

M. MARCHAND..... Chimie
M. LALANDE..... Chimie appliquée
M. GOTTIS..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU..... Chimie
M. CARDO..... Psychophysiologie
M. ROCH..... Physique
M. BELLON..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN..... Chimie
M. VALADE..... Chimie organique
M. SURDIN..... Automatique
Mlle LAFFITTE..... Physique
M. CLIN..... Géologie
M. DESTRIAU..... Chimie
M. BOTHOREL..... Chimie
M. BLONDEL..... Mathématiques
M. LOCHET..... Physique
M. LASCOMBE..... Chimie
M. RIMPAULT..... Physique théorique
M. ANDRE..... Zoologie et physiologie animale
M. AUROUZE..... Hydrogéologie
M. HAUGAZEAU..... Informatique
M. FRESNEL..... Calcul infinitésimal
M. MURAOUR..... Océanographie
M. SIMONOFF..... Radiochimie
M. SOURISSEAU..... Chimie
M. VINDT..... Biologie végétale
M. REGNIER..... Mathématiques
M. BARAUD..... Chimie biologique
M. PETIT..... Physique corpusculaire
M. EMBERGER..... Géologie
M. CHARRU..... Physique
M. BARETS..... Biologie animale
M. PINEAU..... Chimie
M. LEVEQUE..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU..... Physique
M. MENNRATH..... Physique
M. BOUAS-LAURENT..... Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P..... Chimie oenologique
Mlle DUTRIEU..... Physiologie animale
M. MOYES..... Géologie
M. BERNET..... Génétique
M. LUTZ..... Botanique
M. MOULINES..... Chimie
M. POUCHARD..... Chimie minérale
M. DRESS..... Mathématiques
M. ARTOLA..... Mathématiques
M. MENDES-FRANCE..... Mathématiques
M. N..... Astronomie
M. N..... Physique générale
M. N..... Biochimie

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT	Physique
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. LESCA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. DE MATHAN... suppléé par M. DAMEY	Mathématiques
M. BOISSEAU	Biologie générale
M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques
M. KLINGEBIEL	Géologie
M. BOUCHET	Informatique
M. GEORGES	Physique du solide
M. JOLY	Informatique
M. N	Physique
M. N	Biophysique

Conseiller Administratif :

M. LLORENS

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

A ma Femme

A mon Fils Paul

Au cours de sa scolarité, l'élève, puis l'étudiant, ne rencontre que quelques professeurs qui, par la clarté de l'exposition et la profondeur de leur enseignement l'influencent durablement. Monsieur le Professeur PACAULT, membre correspondant de l'Institut, fut pour moi l'un de ces Maîtres. Je lui dois l'éveil d'une vocation. Il m'a accueilli parmi les chercheurs du Centre de Recherches PAUL PASCAL du C.N.R.S. qu'il anime de son dynamisme. Je suis heureux de lui exprimer mon respectueux attachement.

Un travail de thèse est une longue et étroite collaboration. Je dois à Monsieur le Professeur LEMANCEAU d'avoir su la rendre particulièrement agréable, tant par les conseils avisés et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer que par la confiance qu'il m'a toujours accordée. Qu'il soit assuré de ma très profonde gratitude.

Monsieur C. BROT, Directeur de recherches au C.N.R.S., a porté un intérêt constant à mon travail. Il m'a accueilli à diverses reprises dans son laboratoire et au cours de fructueuses discussions m'a fait bénéficier de sa haute compétence. Je l'en remercie bien vivement.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J.G. POWLES de l'accueil chaleureux qui m'a été réservé dans son laboratoire, et le Docteur J.H. STRANGE qui m'a initié avec gentillesse et compétence aux mystères des temps de relaxation nucléaires.

Monsieur le Professeur GAY me fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Je lui en suis respectueusement reconnaissant.

Toute recherche est un travail d'équipe. J'ai bénéficié, au sein du groupe de R.M.N. de l'état solide, de l'étroite et très amicale collaboration de J. DUFOURCQ et de l'aide dévouée du personnel technique du Centre de recherches PAUL PASCAL

J'adresse mes remerciements à Madame REMONGIN, Mademoiselle CARRERE et Monsieur MOINEAU pour leur contribution à la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION *1*

- Première partie -

THEORIE ELEMENTAIRE DE LA RESONANCE ET DE LA RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES SOLIDES ISOLANTS

I - GENERALITES *5*

I-1 - Notations et rappels *5*

I-2 - Temps de relaxation spin-réseau *6*

I-3 - Absorption d'énergie en présence de radiofréquence. Saturation *11*

I-4 - Les susceptibilités de radiofréquence *13*

I-5 - Relaxation en présence de champ de radiofréquence *15*

Bibliographie *20*

II - L'ELARGISSEMENT DIPOLAIRE - SPECTRE DU RESEAU RIGIDE *21*

II-1 - Introduction *21*

II-2 - Etude de l'interaction dipolaire *23*

II-3 - Détermination de la structure par l'étude de la forme de la raie *31*

II-4 - La méthode des moments *35*

Bibliographie *39*

III - LE SPECTRE DE R.M.N. EN PRESENCE DE MOUVEMENT 41
III-1 - Généralités 41
III-2 - Réorientation autour d'un axe 45
III-2-1 - Réorientation autour d'un axe binaire 47
III-2-2 - Réorientation autour d'un axe d'ordre supérieur ou égal à 3 39
III-3 - Réorientation autour de deux axes 51
III-4 - Réorientation isotrope ou endosphérique 54
III-5 - Mouvements de libration 54
III-6 - Mouvements de vibration 57
III-7 - Mouvement d'autodiffusion dans les solides 58
III-8 - Spectres haute-résolution dans les solides 59
Bibliographie 60

IV - MESURE DES TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU PAR LES METHODES D'IMPULSION 61
IV-1 - Le signal de précession libre 61
IV-2 - Les échos de spin 65
IV-3 - Les méthodes de mesure de T_1 66
IV-4 - Les méthodes de mesure de $T_{1\rho}$ 67
IV-5 - Les conditions particulières aux solides pour les méthodes d'impulsion 69
IV-6 - Mesure du second-moment par les méthodes d'impulsion 71
Bibliographie 73

V - LES THEORIES MOLECULAIRES DE LA RELAXATION SPIN-RESEAU DANS LES SOLIDES NON CONDUCTEURS 75
V-1 - Généralités 75
V-2 - Traitement semi-quantique de la relaxation par interaction dipolaire 77
V-3 - Cas d'une réorientation isotrope 79
V-4 - Réorientation autour d'un axe 82
V-5 - Relaxation par diffusion 83
V-6 - Relaxation dans le référentiel tournant 86
Bibliographie 90

- Deuxième partie -

APPLICATION DE LA R.M.N. A L'ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS QUELQUES SOLIDES ISOLANTS

VI - ETUDE DES MOUVEMENTS DANS LE PROPIONATE DE BARYUM-DICALCIUM 93

VI-1 - Introduction 93

VI-2 - Etude expérimentale et résultats 95

VI-3 - Calcul du second-moment 97

VI-4 - Interprétation du spectre expérimental 99

Bibliographie 101

VII - MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS L'HEXAMETHYLETHANE SOLIDE 103

VII-1 - Généralités 103

VII-2 - Les résultats expérimentaux 105

VII-2-1 - R.M.N. large bande 107

VII-2-2 - Mesure des temps de relaxation 107

VII-2-3 - Etude en haute-résolution 111

VII-3 - Analyse du spectre large bande et discussion 111

VII-3-1 - Calcul des second-moments 111

VII-3-2 - Interprétation du spectre large bande 113

VII-4 - Analyse des résultats de la relaxation 114

VII-4-1 - La réorientation moléculaire 114

VII-4-2 - L'auto-diffusion 116

Bibliographie 121

VIII - ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS QUELQUES DERIVES CHLOROMETHYLES HEXASUBSTITUES DU BENZENE 123

VIII-1 - Introduction 123

VIII-2 - Résultats expérimentaux et interprétation 127

VIII-2-1 - Les mesures 127

VIII-2-2 - Le 1.2.3 trichlorotriméthylbenzène 129

VIII-2-3 - Le dichlorodurène 137

VIII-2-4 - Le tétrachloroparaxylène 139

VIII-3 - Comparaison et discussion 143

Bibliographie 149

ANNEXES

1 - Les référentiels tournants en R.M.N. *151*

2 - Solides non métalliques étudiés par la relaxation dans le référentiel tournant *155*

3 - L'influence des distributions de temps de corrélation sur les temps de relaxation spin-réseau *161*

4 - Appareillage et techniques expérimentales *167*

RESUME DE LA THESE *171*

- INTRODUCTION -

La connaissance détaillée des mouvements moléculaires, une mesure précise des barrières d'empêchement à ces divers mouvements, et donc des potentiels d'interaction intra et intermoléculaires, sont un complément indispensable à l'étude des structures cristallines pour une description complète de l'état solide. De plus, la connaissance des potentiels d'interaction constitue le plus souvent l'une des données nécessaires à la vérification des différentes théories de l'état solide, telles que les calculs a priori des structures cristallines et des changements de phase.

La Résonance Magnétique Nucléaire offre aujourd'hui un ensemble particulièrement riche de méthodes sensibles et d'application quasi-générale permettant une étude qualitative et quantitative de la dynamique moléculaire. Malheureusement, parce qu'elles se sont développées successivement et non pas simultanément, ces méthodes ont généralement été décrites et utilisées isolément. L'une d'elles, la mesure de la relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant n'a pris son essor que très récemment. C'est pourquoi, la première partie de cette thèse consiste en un essai de synthèse. Nous avons essayé de rapprocher les théories, de dresser le bilan des possibilités et des limites afférentes aux diverses méthodes, d'en montrer la complémentarité. Afin de ne pas alourdir cet exposé des théories et des méthodes, la description, très sommaire, des appareillages et techniques correspondantes a été reportée en annexe, à la fin de la thèse.

La deuxième partie, en mettant en oeuvre les diverses méthodes, s'efforce d'illustrer la première. Porter beaucoup d'attention aux molécules les plus simples est une nécessité dictée par la complexité des phénomènes et l'état actuel des théories. Ce fut l'une des règles de conduite du Groupe d'Etudes de la physico-chimie des solides moléculaires (R.C.P. n° 2). Les travaux présentés ici se sont naturellement insérés dans le programme de ce Groupe, et la collaboration qui y fut amorcée s'est largement poursuivie, en particulier avec l'équipe dirigée par C. BROT au laboratoire de Physico-Chimie sous rayonnement de la Faculté des Sciences d'Orsay. Une étude en R.M.N. large bande du propionate de baryum-dicalcium nous a permis de déterminer la nature des mouvements moléculaires dans ce composé, et leur relation avec la structure cristallographique et le changement de phase. Nous avons ensuite étudié un composé dont la molécule est de forme particulièrement simple, puisque globulaire : l'hexaméthyléthane. Ce composé illustre le cas des cristaux plastiques. Par la diversité des mouvements

observés, par la cohérence des apports des diverses méthodes de la R.M.N., cette étude fournit, pensons-nous, un bon exemple des possibilités de ces méthodes. Il illustre bien la possibilité nouvelle offerte par la relaxation dans le référentiel tournant d'étudier les mouvements moléculaires lents, en particulier l'autodiffusion des molécules dans le cristal. Nous présentons enfin un ensemble de mesures nouvelles sur trois membres de la série des dérivés hexasubstitués chlorométhylés du benzène, dont l'étude très détaillée par diverses méthodes a constitué une part importante de l'activité de la R.C.P. n° 2.

THEORIE ELEMENTAIRE DE LA RESONANCE ET DE LA RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES SOLIDES ISOLANTS

- CHAPITRE I -

GENERALITES

I-1 - NOTATIONS ET RAPPELS -

a) L'aimant nucléaire

$\vec{a}$: moment cinétique de spin nucléaire

$\vec{\mu}$: moment magnétique

$\gamma = \frac{\vec{\mu}}{\vec{a}}$: rapport gyromagnétique

$m = \frac{a_z}{\hbar}$: nombre quantique magnétique, tel que $|m| \leq I$

I : spin nucléaire (entier ou 1/2 entier).

b) Condition de résonance pour un noyau isolé

$\vec{H}_o$: champ magnétique appliqué

$E_m = - \gamma \hbar H_o m$: niveaux Zeeman nucléaires.

On peut induire des transitions entre deux niveaux Zeeman adjacents à l'aide d'une radiation électro-magnétique à condition que :

- elle soit polarisée circulairement perpendiculairement à $\vec{H}_o$
- sa fréquence $\nu_o = \omega_o / 2\pi$ satisfasse à

$$\omega_o = - \gamma H_o \qquad (1\text{-}1)$$

c) Magnétisation à l'équilibre thermique pour un grand nombre de noyaux et en l'absence d'interactions magnétiques

L'aimantation totale $\vec{M}$ est parallèle au champ magnétique appliqué $\vec{H}_o$, et est donnée par :

$$|M| = \sum_m N_m \mu_{z(m)} \qquad (1\text{-}2)$$

N_m population du niveau m. Les populations obéissent à une distribution de BOLTZMANN, et on a

$$|M| = \left[N \frac{\gamma^2 \hbar^2}{3\,kT} I(I+1)\right] H_o = \chi_o H_o \qquad (1\text{-}3)$$

$N = \sum_m N_m$: nombre de noyaux.
χ_o : susceptibilité nucléaire statique.
On écrit fréquemment (1-3) sous la forme d'une loi de CURIE.

$$|M| = C \frac{H_o}{T} \qquad (1\text{-}4)$$

où C : constante de CURIE.

I-2 - TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU

Dans la matière, l'ensemble des noyaux constituant le système résonnant baigne dans un milieu constitué par les électrons entourant ces noyaux et les autres atomes, milieu qui constitue ce que nous appellerons très généralement le réseau, sans préjuger de l'état physique de la matière.

Pour plus de simplicité, raisonnons sur des noyaux résonnants de spin 1/2, sans interaction magnétique entre eux, de sorte qu'il y a deux niveaux d'énergie possibles. En l'absence de tout rayonnement, le système de spin est en équilibre thermique avec le réseau, à une température T de sorte que le rapport des populations de ces deux niveaux satisfait à la loi de BOLTZMANN.

$$\begin{array}{ll} -1/2 \text{ ——— } N^- & \\ & \dfrac{N^+}{N^-} = e^{\frac{\gamma\hbar H_o}{kT}} \simeq 1 + \dfrac{\gamma\hbar H_o}{kT} \\ +1/2 \text{ ——— } N^+ & \end{array} \qquad (1\text{-}5)$$

Pour des protons placés à température ordinaire dans un champ H_o = 5000 G, le facteur $\frac{\gamma\hbar H_o}{kT} \sim 4.10^{-6}$. La différence de population est donc très petite.

Nous avons dit ci-dessus qu'en appliquant un champ de fréquence ω_o convenable, polarisé circulairement autour de $\vec{H}_o$, il se produit des transitions entre les deux niveaux. D'après la théorie d'EINSTEIN, nous savons qu'en présence de rayonnement la probabilité de transition par absorption est égale à la probabilité de transition par émission stimulée, et que, aux longueurs d'ondes habituelles en R.M.N., (1 à 100 MHz), la probabilité de transition par émission spontanée est négligeable. Il n'y a donc absorption d'énergie que parce qu'il y a un excès de population dans l'état inférieur. Cet excès, en présence de rayonnement, tend à décroître.

A un instant donné, le rapport de populations peut être décrit par :

$$e^{\frac{\gamma\hbar H_o}{kT_S}} \qquad \text{où } T_S > T, \tag{1-6}$$

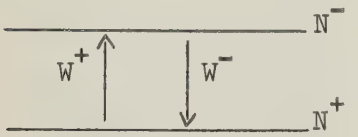
ce qui définit une température hypothétique, dite <u>température de spin</u>[(a)]. Tout se passe comme si le rayonnement "chauffait" les spins. S'il n'y avait pas d'interaction entre le système de spin et le réseau, l'écart de population diminuerait en tendant à s'annuler, ce qui correspondrait à une température de spin infinie.

En réalité, dans un système physique, les spins nucléaires ne sont pas privés totalement d'interaction avec le réseau. Seulement, dans certains cas, et en particulier dans les solides, où les spins sont fortement couplés entre eux par interaction magnétique dipolaire, l'énergie circule plus vite à l'intérieur du système de spins, et à l'intérieur du réseau, qu'entre les deux. C'est pourquoi nous pouvons parler de température de spin. Cette interaction, entre système de spin et réseau, tend à chaque instant à ramener les deux systèmes en équilibre thermique. Comme, excepté aux très basses températures, la capacité calorifique du système de spin est négligeable davant celle du réseau, qui devient alors un thermostat, l'interaction spin-réseau tend à ramener le système de spin à la température T du réseau, en dépeuplant le niveau supérieur pour restaurer l'excès initial de population dans le niveau le plus bas.

(a) Pour les limites du concept de température de spin, en particulier quand il y a plus de deux niveaux Zeeman, ou en présence de champ de radiofréquence (aimantation transversale), voir ABRAGAM, Chapitre V.

En supposant qu'une perturbation passagère ait amené les spins à une température T_α différente de celle du réseau, comment se fait le retour vers l'équilibre en l'absence du champ de radiofréquence H_1 ?

Appelons N_o^+ et N_o^- les populations à l'équilibre thermique avec le réseau, à la température T_L. Ces populations satisfont à la relation (1-5). Soit W^+ et W^- les probabilités de transition en l'absence de rayonnement, respectivement vers le haut et vers le bas[(a)]. A l'équilibre thermique les nombres de transitions vers le haut et vers le bas sont égaux, soit



$$W^+ N_o^+ = W^- N_o^- \tag{1-7}$$

Si W est une probabilité moyenne, définie par

$$W = \frac{W^+ + W^-}{2} \tag{1-8}$$

les relations (1-5), (1-7) et (1-8) nous permettent d'écrire :

$$\left.\begin{aligned} W^- &= W\left(1 + \frac{\gamma\hbar H_o}{2kT_L}\right) \\ W^+ &= W\left(1 - \frac{\gamma\hbar H_o}{2kT_L}\right) \end{aligned}\right\} \tag{1-9}$$

En posant que N est le nombre total de noyaux,

$$N = N^+ + N^- \tag{1-10}$$

et que l'excès n de population a la valeur n_o à l'équilibre thermique

$$n_o = N_o^+ - N_o^- \tag{1-11}$$

on écrit pareillement que

$$n_o = \frac{N}{2}\frac{\gamma\hbar H_o}{kT_L} \tag{1-12}$$

(a) Les probabilités en l'absence de rayonnement sont totalement différentes de celles en présence de rayonnement, et par conséquent le fait de différencier W^+ et W^- n'est pas en contradiction avec ce que nous avons dit plus haut, à savoir qu'en présence de rayonnement les probabilités de transition sont égales.

A l'instant t, les populations sont N^+ et N^-, et la vitesse de transition est donnée par :

$$\frac{dN^+}{dt} = -\frac{dN^-}{dt} = -W^+ N^+ + W^- N^- \tag{1-13}$$

L'excès de population $n = N^+ - N^-$ décroît selon la loi

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dN^+}{dt} - \frac{dN^-}{dt} = 2 W^- N^- - 2 W^+ N^+ \tag{1-14}$$

En utilisant la relation (1-9), ceci s'écrit

$$\frac{dn}{dt} = -2 W (N_+ - N_-) + 2 W \frac{\gamma\hbar H_o}{2kT_L} (N_+ + N_-) \tag{1-15}$$

d'où il vient, en utilisant (1-10) et (1-12)

$$\frac{dn}{dt} = 2 W (n_o - n) \tag{1-16}$$

L'intégration de cette relation donne :

$$n_o - n = (n_o - n_\alpha) e^{-2Wt} \tag{1-17}$$

où n_α est la valeur initiale de l'écart de populations. Cette équation montre que les populations reviennent vers l'équilibre suivant une loi exponentielle, le temps caractéristique :

$$T_1 = \frac{1}{2W} \tag{1-18}$$

est appelé <u>temps de relaxation spin-réseau</u>. En considérant l'équation (1-12), nous voyons que ce temps caractérise le retour de l'aimantation M_z vers sa valeur d'équilibre M_o, (1-16) se transposant en

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_o - M_z}{T_1} \tag{1-19}$$

ce qui est précisément la première hypothèse de BLOCH.

Si un système de spins peut être décrit par une température T_S, il s'ensuit, selon l'équation (1-4), que la magnétisation macroscopique est donnée par :

$$M_z = C \frac{H_o}{T_S} \qquad (1\text{-}20)$$

et l'énergie Zeeman du système lui est proportionnelle :

$$E = - M_z H_o = - C \frac{H_o^2}{T_S} \qquad (1\text{-}21)$$

La formule (1-19) montre donc que l'énergie ZEEMAN revient vers sa valeur à l'équilibre thermique avec le réseau avec une vitesse proportionnelle à l'écart à cette valeur, le temps caractéristique de retour étant T_1.

Par contre, dans l'approximation des hautes températures, où selon la loi de CURIE, (1-20), la magnétisation est inversement proportionnelle à la température, on voit que c'est l'inverse de la température de spins qui tend exponentiellement vers l'inverse de la température du réseau, et non pas T_S vers T_L directement, selon l'équation :

$$\frac{dT_S}{dt} = \frac{1}{T_1} \cdot \frac{T_S}{T_L} \cdot (T_L - T_S) \qquad (1\text{-}22)$$

Ce processus de relaxation, que nous avons décrit pour un système de spins 1/2 à deux sous-niveaux magnétiques se généralise plus ou moins aisément à un système de spins $I > 1/2$.

Les valeurs de T_1 diffèrent grandement selon le système physique. En l'absence de mouvements moléculaires, T_1 est déterminé dans un solide isolant par les impuretés paramagnétiques, et dans un conducteur par les électrons de conduction. Cependant, si le solide contient des groupes d'atomes ou de molécules en mouvement, ce mouvement domine le mécanisme de la relaxation de la même manière que dans les liquides. Nous décrirons ce mécanisme de relaxation de façon plus détaillée dans le chapitre V. Suivant l'importance de l'un ou l'autre de ces processus de relaxation, les valeurs de T_1 dans les solides s'échelonnent entre 10^{-4} sec et 10^{4} sec.

I-3 - ABSORPTION D'ENERGIE EN PRESENCE DE RADIOFREQUENCE. SATURATION -

Si un champ de radiofréquence convenable (polarisé circulairement, de fréquence ω_o) est appliqué à un système réel, c'est-à-dire dont les spins sont en interaction avec le réseau, il y a concurrence des deux phénomènes décrits au § précédent. Le champ de radiofréquence élève la température de spins en leur cédant une partie de son énergie ; la relaxation spin-réseau tend à ramener ces spins en équilibre thermique avec le réseau. On conçoit qu'il tend à s'instaurer un régime stationnaire que nous allons essayer de décrire pour un système de spins 1/2.

En l'absence de radiation, l'équation différentielle gouvernant l'excès n de noyaux dans l'état d'énergie le plus bas est l'équation (1-16) que l'on écrit, en tenant compte de (1-18)

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \qquad (1\text{-}23)$$

En présence de radiation, nous devons ajouter un autre terme pour décrire le supplément de transitions vers l'état d'énergie le plus haut, dont nous avons dit qu'il n'est dû qu'à l'excès de population dans l'état inférieur :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} - 2\,n\,P \qquad (1\text{-}24)$$

où P est la probabilité de transition par absorption, ou émission stimulée, et le facteur 2 provient du fait que une transition fait varier n de 2.

On atteint un état stationnaire quand $dn/dt = 0$, et dans ces conditions, l'excès de noyaux dans l'état le plus bas, n_S, est donné par :

$$\frac{n_S}{n_o} = \frac{1}{1 + 2\,P\,T_1} \qquad (1\text{-}25)$$

Il est nécessaire d'évaluer la probabilité P de transitions induites par la radiation en appliquant la théorie bien connue des moments de transitions magnétiques. On doit introduire le fait que les niveaux d'énergie $|a\rangle$ et $|b\rangle$ ne sont pas purs mais doivent être décrits par une fonction densité qui est reliée directement à la fonction forme de la raie $g(\nu)$ normalisée.

$$\int g(\nu)\, d\nu = 1 \qquad (1\text{-}26)$$

Nous verrons au chapitre II qu'une distribution des niveaux d'énergie autour de la valeur ZEEMAN pure est due aux interactions dipolaires magnétiques entre spins, qui superposent au champ $\vec{H}_o$ un petit champ local. Mais $g(\nu)$ peut également être dû à l'inhomogénéité de $\vec{H}_o$ dans le volume occupé par l'échantillon.

Finalement[(a)], pour des spins 1/2, on obtient :

$$P = (1/4)\gamma^2 H_1^2 g(\nu) \qquad (1\text{-}27)$$

où H_1 est l'amplitude du champ tournant et ν sa fréquence. L'équation (1-27) peut maintenant se combiner à (1-25) pour donner :

$$\frac{n_S}{n_o} = \frac{1}{1 + (1/2)\gamma^2 H_1^2 g(\nu) T_1} \equiv Z \qquad (1\text{-}28)$$

Z est appelé facteur de saturation. En effet, si Z est petit, l'excès de population en présence de radiation n_S devient petit et le système n'absorbe que peu de radiation. Cela se produit en particulier quand H_1 ou T_1 sont grands. On remarque que la température de spin est alors très élevée, selon la relation déduite de (1-12)

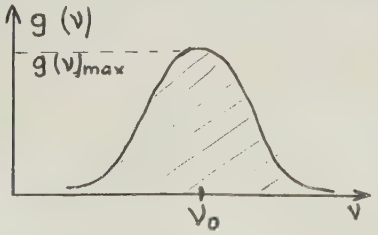
$$T_S = \frac{T}{Z} \qquad (1\text{-}29)$$

Z intervient aussi dans l'équation qui détermine l'approche de l'équilibre en présence de H_1, puisque la solution de (1-24) devient :

$$(n - n_s) = (n_o - n_s)\, e^{-\frac{t}{ZT_1}} \qquad (1\text{-}30)$$

d'où une difficulté pour la détermination de T_1 en présence de champ de radiofréquence, et l'on devra avoir soin de maintenir $Z \neq 1$.

L'équation (1-28) montre que la saturation est maximale au maximum de la fonction de forme de la raie $g(\nu)$. On pose généralement :



$$T_2 = (1/2) g(\nu)_{max}$$

Comme la fonction de forme est normalisée, il s'ensuit que T_2 est une mesure de la largeur de raie, mais d'une manière indirecte qui dépend de

(a) ABRAGAM, (réf. 3), p. 25, 26.

la forme de celle-ci.

Calculons la puissance P_a de radiofréquence absorbée par le système à l'état stationnaire, lorsque l'excès de population dans l'état le plus bas est n_s.

Chaque transition supplémentaire vers un niveau d'énergie supérieure absorbant un photon d'énergie $\hbar\omega_o$, cette puissance est donnée par :

$$P_a = P.n_s.\hbar\omega_o. \tag{1-32}$$

En remplaçant P par sa valeur (1-27), en utilisant l'équation (1-28) où l'on porte la valeur de n_o donnée par (1-12), il vient :

$$P_a = \frac{(1/4)\gamma^2 H_1^2 g(\nu)}{1 + (1/2)\gamma^2 H_1^2 g(\nu) T_1} \times \frac{N}{2} \frac{(\hbar\omega_o)^2}{kT_L} \tag{1-33}$$

On fait quelquefois apparaître la température de spin à l'état stationnaire, ce qui simplifie l'écriture :

$$P_a = (1/4)\gamma^2 H_1^2 g(\nu) \frac{N}{2} \frac{(\hbar\omega_o)^2}{kT_S} \tag{1-34}$$

Lorsque la saturation est négligeable (H_1 petit, $Z \neq 1$), la puissance absorbée est proportionnelle à H_1^2. Puis, lorsque H_1 augmente, la puissance absorbée tend vers une limite P_ℓ, ($Z \neq 0$), qui dépend évidemment de T_1, c'est-à-dire de la facilité avec laquelle cette puissance absorbée est retransmise au réseau. On a :

$$P_\ell = \frac{N}{4} \frac{(\hbar\omega_o)^2}{kT_L} \times \frac{1}{T_1} \tag{1-35}$$

I-4 - LES SUSCEPTIBILITES DE RADIOFREQUENCE

Le simple fait que l'énergie de radiofréquence soit absorbée par le système de spin nécessite l'existence d'une composante transversale de l'aimantation. La description du système de spins par les populations de ses niveaux selon Oz n'est pas suffisante, et nous devons introduire ici une hypothèse. Par analogie avec la formule (1-3), nous poserons que cette aimantation transversale est proportionnelle au champ excitateur $\vec{H}_1$, tout en ne lui étant pas nécessairement colinéaire. Ceci amène à définir deux susceptibilités, l'une en phase avec $\vec{H}_1$,

que nous appellerons χ', ou susceptibilité réelle, et l'autre en quadrature de phase, que nous noterons χ'', susceptibilité imaginaire.

Le champ tournant excitateur est, par commodité, réalisé de la façon suivante. On applique le long de l'axe fixe Ox perpendiculaire à $\vec{H}_o$ un champ oscillant à la fréquence de résonance et d'amplitude $2 H_1$.

$$H_x = 2H_1 \cos \omega_o t \qquad (1\text{-}36)$$

On montre que ce champ peut se décomposer en deux champs tournants en sens inverse, d'amplitude H_1. Seul l'un de ces champs, tournant dans le sens convenable imposé par $\vec{H}_o$, est utile.

La magnétisation selon Ox fait donc apparaître deux composantes, l'une en phase avec le champ excitateur, l'autre en quadrature, selon l'équation :

$$M_x = \chi' \, 2H_1 \cos \omega_o t + \chi'' \, 2H_1 \sin \omega_o t \qquad (1\text{-}37)$$

La puissance absorbée est donnée par

$$P_a = \nu_o \int_o^{1/\nu} - H_x \frac{dMx}{dt} \, dt \qquad (1\text{-}38)$$

d'où, avec l'aide de (1-36) et (1-37), on obtient

$$P_a = 2 H_1^2 \chi'' \omega_o \qquad (1\text{-}39)$$

Seule la composante déphasée de la susceptibilité correspond à une absorption d'énergie. En combinant ce résultat à l'équation (1-33), où l'on fait apparaître Z et χ_o à l'aide de (1-28) et (1-3) respectivement, il vient :

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} Z \, \chi_o \, \nu_o \, g(\nu) \qquad (1\text{-}40)$$

Il est possible de calculer χ' correspondant à l'aide des relations de KRAMERS-KRONIG, mais seulement en l'absence de saturation. Lorsqu'on est loin des conditions de saturation, $Z \# 1$, χ'' est directement proportionnel à $g(\nu)$, et il suffit de placer une bobine détectrice selon Oy perpendiculaire à $\vec{H}_o$ et à $\vec{H}_1$ pour obtenir un signal proportionnel à $g(\nu)$. La formule (1-40) montre également que plus la raie de résonance est fine, $g(\nu)$ normalisé est grand, et donc χ'' est grand. Nous verrons au chapitre II que les solides ont des raies larges, et donc des signaux faibles.

I-5 - RELAXATION EN PRESENCE DE CHAMP DE RADIOFREQUENCE

BLOCH a donné une théorie phénoménologique de la résonance magnétique nucléaire. Les hypothèses sont les suivantes :

a) Quand on établit brusquement un champ $\vec{H}_o$ selon Oz, l'aimantation macroscopique M_z tend exponentiellement vers l'aimantation M_o à l'équilibre thermique.

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_o}{T_1} \qquad (1\text{-}41)$$

b) Par l'application d'un champ tournant $\vec{H}_1$ de fréquence proche de la résonance, on donne à la magnétisation une composante perpendiculaire à $\vec{H}_o$. Après la suppression de $\vec{H}_1$, le système revient vers l'équilibre ; la décroissance de l'aimantation transversale est exponentielle.

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \qquad (1\text{-}42)$$

c) On suppose qu'en présence d'un champ $\vec{H}_o$ et d'un champ $\vec{H}_1$ l'action de la relaxation sur les spins décrite par a) et b) s'ajoute à l'action de $\vec{H}_o$ et de $\vec{H}_1$ sans modifier celle-ci. On représente l'ensemble du phénomène en ajoutant à l'équation des spins libres les termes de relaxation. L'équation de l'aimantation macroscopique serait :

$$\frac{\vec{dM}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H}_o + \vec{H}_1) - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_o}{T_1} \vec{k} \qquad (1\text{-}43)$$

$\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ sont les vecteurs unitaires selon les axes (Ox, y, z). C'est pour résoudre cette équation que BLOCH a introduit pour la première fois le référentiel tournant, dont la définition et les propriétés sont données en annexe 1.

Si les conditions de régime stationnaire sont remplies, (passage lent par la résonance), la solution des équations de BLOCH conduit à des susceptibilités de radiofréquence χ' et χ'', définies par (1-37) de la forme :

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \frac{\Delta\omega T_2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \qquad (1\text{-}44)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \frac{1}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \qquad (1\text{-}45)$$

où $\Delta\omega = \omega_o - \omega$

En l'absence de saturation, $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 << 1$, les expressions de χ' et χ'' se simplifient :

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \frac{\Delta\omega T_2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2} \qquad (1\text{-}46)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \frac{1}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2} \qquad (1\text{-}47)$$

Bien entendu, l'expression (1-47) de χ'' doit être compatible avec l'expression (1-40) où l'on fait $Z = 1$. Ceci entraine que la fonction de forme $g(\nu)$ soit une courbe de LORENTZ d'équation :

$$g(\nu) = \frac{2 T_2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2} \qquad (1\text{-}48)$$

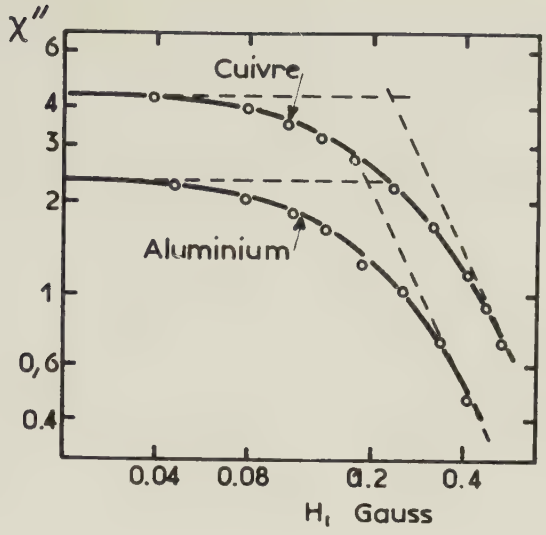
dont le maximum $g(\nu)_{max} = 2 T_2$, d'où la justification de l'expression posée arbitrairement au § I-3.

Les hypothèses de BLOCH, qui conduisent à une forme de raie définie sont donc plus restrictives que les hypothèses de la théorie semi-quantique de BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND (B.P.P.) développée aux § I-2 à I-4. En contrepartie, la théorie de BLOCH prévoit le comportement à la saturation de χ', ce qu'il n'est pas possible de déduire de la théorie de B.P.P. sans hypothèse supplémentaire, les relations de KRAMERS-KRONIG n'étant applicables qu'en l'absence de saturation.

A la résonance ($\Delta\omega = 0$), les équations (1-44) et (1-45) prévoient que la susceptibilité d'absorption χ'', et la dérivée de la susceptibilité de dispersion $\frac{\partial \chi'}{\partial \omega}$ se satureraient de la même manière lorsqu'on augmente H_1.

$$\chi''(\omega_o) = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1} \qquad (1\text{-}49)$$

$$\left(\frac{\partial \chi'}{\partial \omega}\right)_{\omega_o} = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2^2 (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1} \qquad (1\text{-}50)$$



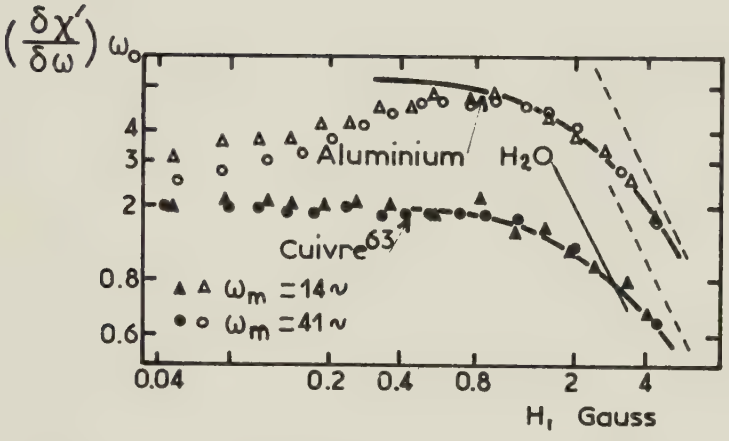


Fig. I.1. Etude comparative de la saturation de l'absorption χ'' et de la dérivée de dispersion $\frac{\delta\chi'}{\delta\omega}$ dans l'aluminium et le cuivre. [d'après REDFIELD (9)]

Cette prédiction est en désaccord complet avec les résultats expérimentaux obtenus par REDFIELD dans différents solides. Par exemple, figure I-1, dans le cuivre, pour des valeurs de H_1 de 0,6 gauss, alors que $\chi''(\omega_o)$ est réduit d'un facteur 7 par rapport à sa valeur non saturée, $(\frac{\partial \chi'}{\partial \omega})_{\omega_o}$ n'a pratiquement pas changé et ne subit une saturation comparable que pour $H_1 \sim 7$ gauss.

REDFIELD, pour rendre compte de ces propriétés, a proposé l'hypothèse suivante : le système de spin placé dans un fort champ $\vec{H}_1$ (suffisant pour saturer le système) est caractérisé par une température de spin dans le référentiel tournant à la fréquence du champ $\vec{H}_1$. Cette hypothèse est basée sur le fait que pour les spins, en présence de $\vec{H}_1$, le référentiel tournant est plus "statique" que le référentiel du laboratoire ; c'est donc le référentiel privilégié pour un état de semi-équilibre caractérisé par une température. Au § I-2, l'existence d'une température de spin dans le référentiel du laboratoire nous a conduit à une relaxation exponentielle en T_1 le long de $\vec{H}_o$. De manière strictement analogue, l'hypothèse de REDFIELD conduit à l'existence d'une relaxation exponentielle en $T_{1\rho}$ le long du champ efficace dans le référentiel tournant, en présence de $\vec{H}_1$. $T_{1\rho}$ est appelé temps de relaxation dans le référentiel tournant.

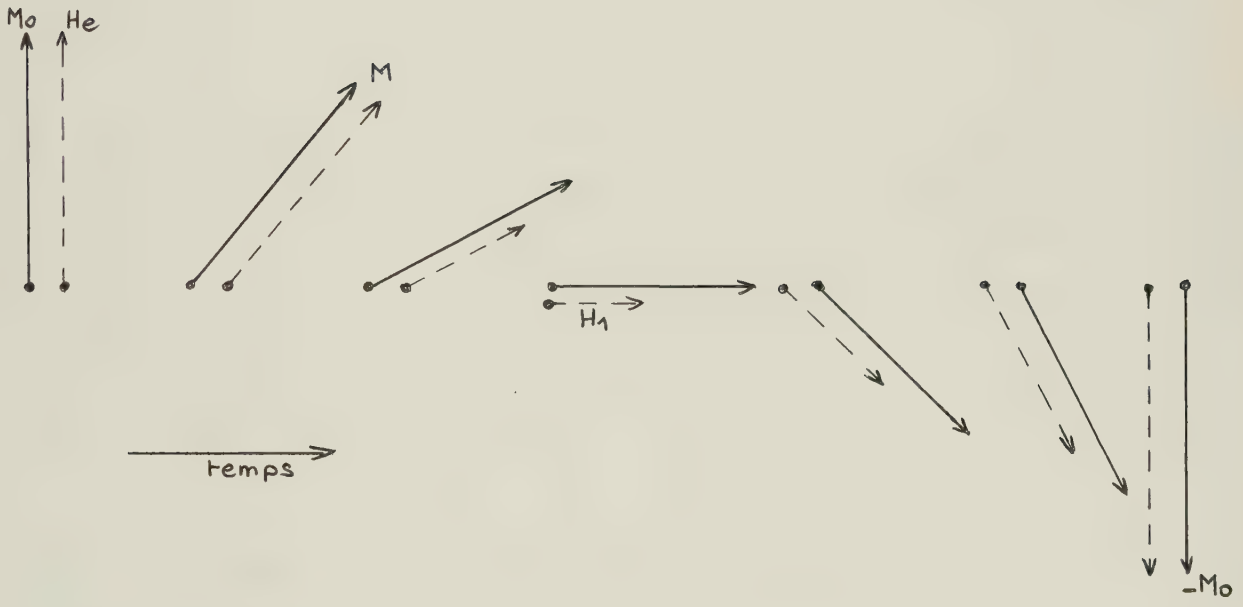
Si on se place exactement à la résonance, le champ effectif se confond avec le champ de radiofréquence $\vec{H}_1$. La mesure de $T_{1\rho}$ se réduit à mesurer la variation de la magnétisation au cours du temps le long de $\vec{H}_1$ continuellement appliqué.

La théorie de REDFIELD explique de façon satisfaisante les résultats de la saturation exposés ci-dessus, ainsi que de nombreux autres phénomènes. En particulier, elle permet d'expliquer facilement la possibilité expérimentale de réaliser des passages isentropiques rapides dans des solides de T_2 très court ($\sim$ µsec), mais de $T_{1\rho}$ long, possibilité en conflit avec la théorie de BLOCH.

Un passage rapide isentropique dans le référentiel tournant est schématisé ci-dessous (d'après REDFIELD, réf. 10).

Nous employons le terme isentropique pour éviter la confusion qui résulte de l'emploi du mot adiabatique avec des sens différents : voir ABRAGAM, p. 143.

Le champ statique H étant fixé à une valeur $H_o + h_o$, bien au-dessus de celle de la résonance, et le système étant à l'équilibre thermique (magnétisation M_o), on applique H_1, puis on diminue alors H suffisamment lentement pour qu'une température de spin puisse s'établir à chaque instant (état de semi-équilibre, transformation isentropique), mais suffisamment vite pour que la relaxation spin-réseau soit négligeable. Dans ces conditions, la magnétisation suit le champ effectif comme il est indiqué sur la figure. Le passage par la résonance est réversible puisqu'il dure un temps court par rapport à $T_{1\rho}$. Selon la théorie de BLOCH, le passage à la résonance durant un temps supérieur à T_2, la magnétisation devrait disparaître, et il faudrait attendre à nouveau un temps $\sim T_1$ hors résonance pour la voir réapparaître.



BIBLIOGRAPHIE

Livres présentant une théorie de la résonance et de la relaxation à l'état solide.

1 - E.R. ANDREW, Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge University Press, (1955)

2 - G.E. PAKE, Nuclear Magnetic Resonance, dans Solid State Physics, vol 2, SEITZ et TURNBULL eds, New-York Academic Press, (1956)

3 - A. ABRAGAM, Les principes du Magnétisme Nucléaire, P.U.F., (1961)

4 - C.P. SLICHTER, Principles of magnetic resonance, Harper et Row, New-York (1963)

5 - L.C. HEBEL, Jr. Spin temperature and Nuclear Relaxation in solids, dans Solid State Physics, vol 15, SEITZ et TURNBULL eds, New-York Academic Press (1963).

Articles de base

6 - F. BLOCH, Phys. Rev. 70, 460, (1946)

7 - N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND, Phys. Rev. 73, 679, (1948)

8 - R. KUBO, K. TOMITA, J. Phys. Soc. Japan 9, 888, (1954)

9 - A.G. REDFIELD, Phys. Rev. 98, 1787 (1955)

10 - A.G. REDFIELD, Science, 164, 1021, (1969)

- CHAPITRE II -

L'ELARGISSEMENT DIPOLAIRE - SPECTRE DU RESEAU RIGIDE

II-1 - INTRODUCTION

Dans le chapitre I, nous avons mentionné que les niveaux ZEEMAN d'un système réel, constitué par un très grand nombre de spins nucléaires, ne sont pas parfaitement définis mais ont une certaine largeur qui détermine la forme de la raie de résonance. Nous en avons tenu compte en introduisant une fonction de forme $g(\nu)$, mais sans chercher à en connaître les causes et la signification. Or, il est clair que cette fonction de forme contient des informations sur le système, informations que nous allons maintenant chercher à extraire.

Une première source d'élargissement possible est l'inhomogénéité de champ magnétique dans le volume de l'échantillon, qui introduit une dispersion des fréquences de résonance. Cette source est externe au système. Elle n'apporte aucune information et on cherche à l'éliminer.

Une autre cause d'élargissement est introduite par la relaxation spin-réseau, qui limite la durée de vie d'un spin dans un état ZEEMAN donné. L'élargissement correspondant, suivant le principe d'incertitude, est donc $\delta\omega \sim \frac{1}{T_1}$.

L'élargissement dû à un temps de relaxation T_1 de une seconde est d'environ 0,1 cps. En conséquence, lorsque l'on veut obtenir le spectre en très haute résolution d'un liquide, il est nécessaire de dégazer l'échantillon pour éliminer l'oxygène dissous qui diminue T_1. D'autre part, lorsque l'effet de T_1 sur la largeur de raie est prépondérant, $T_1 = T_2$. Dans tous les autres cas, où un autre effet d'élargissement se superpose, $T_2 < T_1$.

Ces deux causes d'élargissement, qui déterminent concuremment la largeur de raie observée dans les liquides, sont habituellement largement masquées dans les solides par l'élargissement dû au couplage magnétique dipolaire, responsable d'une largeur de raie typique de l'ordre de quelques gauss (kcps).

Considérons l'ensemble constitué par deux spins nucléaires I et J identiques, immobiles dans un réseau cristallin. Chacun d'eux est soumis à la fois au champ magnétique externe H_o ($\sim 10^4$ gauss) et à un petit champ créé à son niveau par l'autre spin, et que nous appellerons champ local. Une simple description classique nous donne une image assez précise de ce champ local. Etant donné que le spin qui le crée, appelons-le J, précessionne autour de $\vec{H}_o$, le champ local agissant sur I se décompose en deux composantes, l'une parallèle à $\vec{H}_o$, l'autre tournant perpendiculairement autour de $\vec{H}_o$.

La composante parallèle à $\vec{H}_o$ a pour valeur $\frac{\mu}{r^3}(3\cos^2\theta - 1)$ où μ est le moment magnétique de J, r la distance IJ, et θ l'angle que fait $\overrightarrow{IJ}$ avec $\vec{H}_o$. Le champ créé par un proton a une distance de 2 Å est $\sim$ 1 gauss. Suivant que J est dans un état quantique magnétique + 1/2 ou - 1/2, cette composante est parallèle ou antiparallèle à $\vec{H}_o$, d'où un déplacement de la condition de résonance pour I, qui se dédouble symétriquement par rapport à la condition en l'absence de couplage.

Comme dans un cristal, il y a non pas 2 spins, mais un très grand nombre ; il faut tenir compte de toutes les valeurs de r et de θ ; il en résulte une raie dont la fonction de forme dépend de la distribution spatiale des spins, et dont la largeur est de quelques gauss.

Mais il existe également la composante perpendiculaire à $\vec{H}_o$. Etant donné que J précessionne à une fréquence proche de la fréquence de résonance de I, cette composante joue le rôle d'un petit champ de radiofréquence $H_1 \sim H_{loc}$ et peut induire des transitions de I, à condition d'ailleurs que le système I J ne modifie pas son énergie totale. Cet effet, appelé FLIP-FLOP, limitant la durée de vie de chaque état de spin, introduit un nouvel élargissement.

Que cet effet soit différent du premier apparaît clairement si I et J sont de nature différente. Le champ tournant créé par J est loin de la résonance de I, et le deuxième effet disparaît, alors que le premier est conservé.

II-2 - ETUDE DE L'INTERACTION DIPOLAIRE

Considérons l'ensemble constitué par deux spins nucléaires identiques. Chacun d'eux est soumis à la fois au champ magnétique externe $\vec{H}_o$, et au champ local $\vec{H}_{loc}$ créé à son niveau par l'autre spin.

L'énergie d'interaction classique entre deux dipoles magnétiques ponctuels est :

$$E = \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{m}_1 \cdot r)(\vec{m}_2 \cdot r)}{r^5} \qquad (2\text{-}1)$$

où $\vec{r}$ est le vecteur joignant les deux dipoles $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$, que l'on écrira par la suite $r.\vec{p}$; $\vec{p}$ étant le vecteur unitaire porté par $\vec{r}$.

En mécanique quantique, l'hamiltonien d'interaction dipole-dipole $\mathcal{H}_d$ s'écrit donc de la même manière, en considérant toutefois $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$ comme des opérateurs :

$$\vec{m}_1 = \gamma \hbar \vec{I}_1$$

$$\vec{m}_2 = \gamma \hbar \vec{I}_2$$

d'où :

$$\mathcal{H}_d = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} \left[\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - 3 (\vec{I}_1 \cdot \vec{p})(\vec{I}_2 \cdot \vec{p})\right] \qquad (2\text{-}2)$$

Si nous passons en coordonnées cartésiennes (O, x, y, z) où $\vec{H}_o$ est dirigé suivant Oz, et si nous appelons ε_1, ε_2, ε_3, les cosinus directeurs de $\vec{p}$ sur ces axes, nous voyons que :

$$\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 = I_{x_1} I_{x_2} + I_{y_1} I_{y_2} + I_{z_1} I_{z_2}$$

$$(\vec{I}_1 \cdot \vec{p})(\vec{I}_2 \cdot \vec{p}) = (I_{x_1} \varepsilon_1 + I_{y_1} \varepsilon_2 + I_{z_1} \varepsilon_3)(I_{x_2} \varepsilon_1 + I_{y_2} \varepsilon_2 + I_{z_2} \varepsilon_3)$$

ce qui permet d'écrire :

$$\mathcal{H}_d = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} \left[I_{x_1} I_{x_2} (1 - 3\varepsilon_1^2) + I_{y_1} I_{y_2} (1 - 3\varepsilon_2^2) + I_{z_1} I_{z_2} (1 - 3\varepsilon_3^2)\right.$$
$$- 3 (I_{x_1} I_{y_2} + I_{x_2} I_{y_1}) \varepsilon_1 \varepsilon_2 - 3 (I_{y_1} I_{z_2} + I_{y_2} I_{z_1}) \varepsilon_2 \varepsilon_3$$
$$\left. - 3 (I_{z_1} I_{x_2} + I_{z_2} I_{x_1}) \varepsilon_3 \varepsilon_1\right]$$

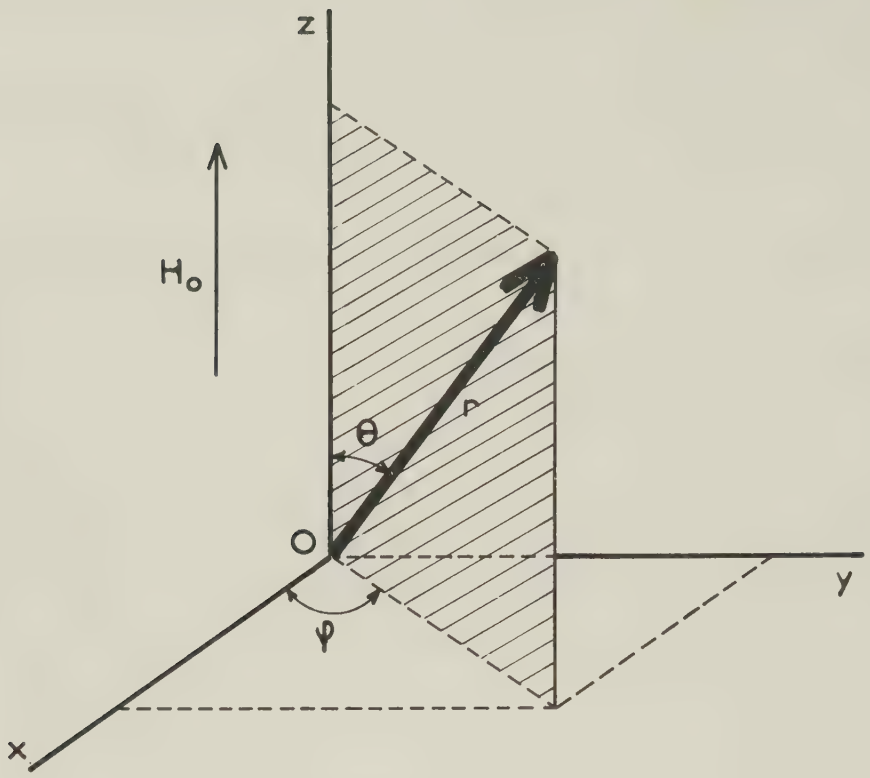


Fig. II.1 - Relation entre les coordonnées rectangulaires x, y, z et les coordonnées polaires r, θ, φ.

On passe alors en coordonnées polaires sphériques(figII-1) avec, pour angle polaire θ l'angle entre $\vec{r}$ et $\vec{H}_o$, et pour angle azimutal l'angle φ , nous avons :

$$\varepsilon_1 = \text{Sin } \theta \cos \varphi \qquad \varepsilon_2 = \text{Sin } \theta \sin \varphi \qquad \varepsilon_3 = \cos \theta$$

On écrit cos φ et sin φ sous la forme :

$$\cos \varphi = 1/2 \, (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$$

$$\sin \varphi = \frac{1}{2i} \, (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$$

On pose :

$$I_x + i\, I_y = I^+$$

$$I_x - i\, I_y = I^-$$

I^+ et I^- sont les opérateurs "élévateur et abaisseur de spin" dont la règle de sélection $\Delta m = -1$ et $\Delta m = +1$ respectivement est plus restrictive que la règle pour I_x et I_y ($\Delta m = \pm 1$).

On explicite finalement $\mathcal{H}_d$ sous la forme de la somme suivante :

$$\mathcal{H}_d = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3}(A + B + C + D + E + F) \qquad (2\text{-}3)$$

où

$$A = I_{z_1} \, I_{z_2} \, (1 - 3 \cos^2\theta) \qquad (2\text{-}4)$$

$$B = - 1/4 \, [I_1^+ \, I_2^- + I_1^- \, I_2^+] \, (1 - 3 \cos^2\theta) \qquad (2\text{-}5)$$

$$C = - \frac{3}{2}[I_1^+ \, I_{z_2} + I_2^+ \, I_{z_1}] \, \sin \theta \cos \theta \, e^{-i\varphi} \qquad (2\text{-}6)$$

$$D = - \frac{3}{2} [\, I_1^- \, I_{z_2} + I_2^- \, I_{z_1}] \, \sin \theta \cos \theta \, e^{i\varphi} \qquad (2\text{-}7)$$

$$E = - \frac{3}{4} I_1^+ \, I_2^+ \sin^2\theta \, e^{-2i\varphi} \qquad (2\text{-}8)$$

$$F = - \frac{3}{4} I_1^- \, I_2^- \sin^2\theta \, e^{2i\varphi} \qquad (2\text{-}9)$$

L'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système de deux spins est la somme de l'hamiltonien ZEEMAN, et de l'hamiltonien d'interaction dipolaire :

$$\mathcal{H} = - \gamma\hbar H_o I_{z_1} - \gamma\hbar H_o I_{z_2} + \frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}(A + B + C + D + E + F) \qquad (2\text{-}10)$$

Le terme d'interaction dipolaire $\mathcal{H}_d$ correspond à l'interaction d'un aimant nucléaire avec un champ local de l'ordre du gauss, alors que le terme ZEEMAN $\mathcal{H}_o$ correspond à l'interaction de ce même aimant avec un champ de l'ordre de 10^4 gauss. Nous pouvons donc résoudre le problème ZEEMAN seul, puis traiter le terme d'interaction dipolaire comme une perturbation de ce problème.

- Résolution de l'hamiltonien ZEEMAN $\mathcal{H}_o$ -

$$\mathcal{H}_o = - \gamma\hbar H_o (I_{z_1} + I_{z_2}) = - \gamma\hbar H_o I_z \qquad (2\text{-}11)$$

Les valeurs propres de I_z sont la somme des valeurs propres de I_{z_1} et I_{z_2}. Les fonctions propres de I_z sont le produit des fonctions propres. Nous avons vu que I_{z_1} avait deux états propres, que l'on présente de la façon suivante :

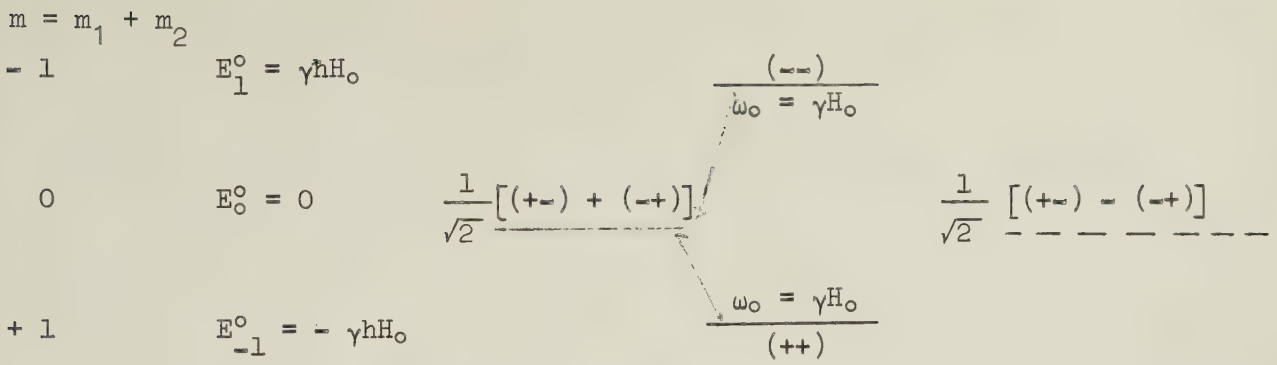
$$m = -\frac{1}{2} \qquad (-) \qquad E = \frac{1}{2}\gamma\hbar H_o$$

$$m = +\frac{1}{2} \qquad (+) \qquad E = -\frac{1}{2}\gamma\hbar H_o$$

De même pour I_{z_2}. I_z présente donc quatre états : (--), (-+), (+-) et (++). Deux états sont dégénérés et d'énergie nulle : (-+) et (+-). Il est plus commode de les remplacer par des combinaisons linéaires

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[(+-) + (-+)] \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}[(+-) - (-+)]$$

ce qui met en évidence des états triplets et un état singulet. Les transitions triplet-singulet étant hautement interdites, nous pouvons pour la suite ignorer ce dernier. La règle de sélection $m = \pm 1$ nous donne la condition de résonance, qui est la même que pour un spin isolé, ainsi qu'il apparaît sur le schéma suivant :

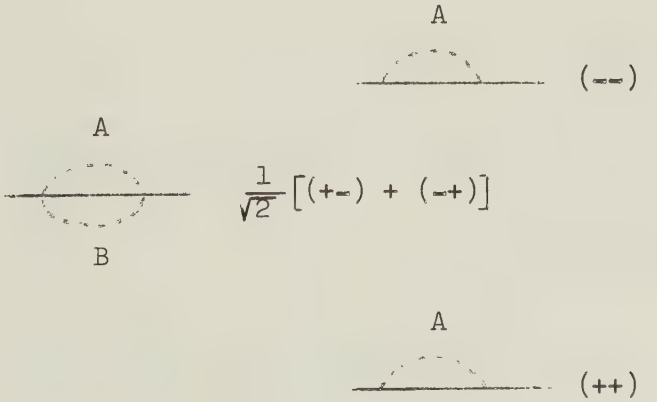


- Résolution de la perturbation dipolaire $\mathcal{H}_d$ -

Dans un calcul de perturbation limité au premier ordre, seuls les éléments de matrice diagonaux, du type $< m \mid \mathcal{H}_d \mid m >$ modifient les états d'énergie non perturbés, et seront donc seuls responsables de la forme des raies. Les éléments non diagonaux auront pour rôle de mélanger les états, et donc de permettre des transitions jusqu'ici interdites. Ils n'interviennent donc pas dans le présent calcul, mais il faut en tenir compte dans une théorie de la relaxation.

Connaissant l'action des matrices I_z, I^+ et I^- sur les spins, il est facile de déterminer l'action des éléments A, B, C, D, E et F.

Le terme A proportionnel à $I_{z_1} I_{z_2}$, est complètement diagonal. Il perturbe les niveaux d'énergie. De même, B, qui agit inversement sur les deux spins, de sorte qu'il change (-+) en (+-) et inversement. Il laisse m constant. Ces deux termes correspondent clairement à l'action des deux composantes du champ local que nous avons décrite phénoménologiquement au § précédent. On peut schématiser l'action de A et B de la façon suivante :



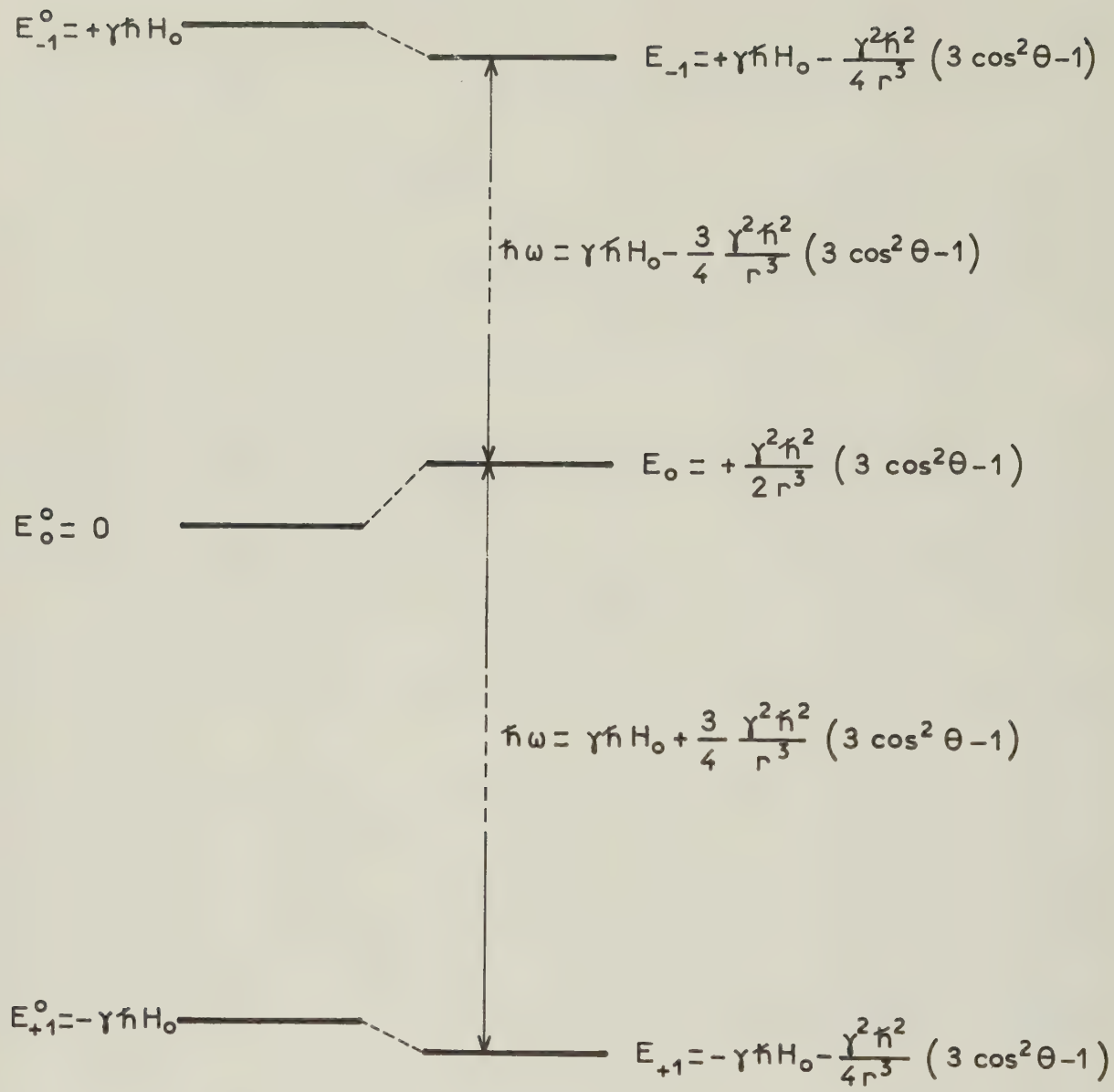
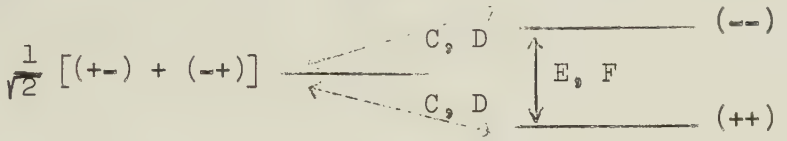


Fig. II .2 – Diagramme des niveaux d'énergie montrant l'effet de perturbation de l'interaction dipole-dipole sur les niveaux Zeeman d'un système de deux protons.

Pour les termes C et D, les seuls éléments de matrice non nuls sont non-diagonaux, de la forme $(m + 1 \,|C|\, m)$ et $(m - 1 \,|D|\, m)$, de sorte que C et D connectent des états qui diffèrent de $\hbar\omega_o$ en énergie, mais sans en modifier les niveaux.

Il en est de même pour E et F qui agissent sur les deux spins simultanément : $(m + 2 \,|E|\, m)$ et $(m - 2 \,|F|\, m)$, de sorte qu'ils permettent des transitions $\Delta m = \pm 2$. Ces transitions, qui jusqu'ici étaient interdites, diffèrent en fréquence de $2\omega_o$. La raie à $\omega = 2\omega_o$ due aux termes E, F est très peu intense, et très éloignée du spectre central ω_o, de sorte qu'elle est normalement inobservable. L'action des termes C, D, E, F est schématisée ci-dessous :



Finalement, nous sommes amenés à calculer la perturbation des niveaux d'énergie sur l'hamiltonien "tronqué" $\mathcal{H}_d$ ne contenant que les termes A et B. Nous savons que l'énergie de perturbation du premier ordre d'un niveau m non dégénéré, est donné par :

$$E^{(1)}_{(m)} = \langle m|\mathcal{H}_d|\ m\rangle \qquad (2\text{-}12)$$

soit ici :

$$E^{(1)}_{-1} = \langle --|\mathcal{H}_d|\ --\rangle = +\frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}13)$$

$$E^{(1)}_{+1} = \langle ++|\mathcal{H}_d|\ ++\rangle = +\frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}14)$$

$$E^{(1)}_{0} = \frac{1}{2}\langle (+-) + (-+)|\mathcal{H}_d|\ (+-) + (-+)\rangle = -\frac{\gamma^2\hbar^2}{2r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}15)$$

Les états triplets ont alors les énergies :

$$E_{-1} = E^{(o)}_{-1} + E^{(1)}_{-1} = \gamma\hbar H_o + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}16)$$

$$E_{+1} = E^{(o)}_{+1} + E^{(1)}_{+1} = -\gamma\hbar H_o + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}17)$$

$$E_{o} = E^{(o)}_{o} + E^{(1)}_{o} = 0 - \frac{\gamma^2\hbar^2}{2r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}18)$$

Ils sont représentés sur la figII-2.Il y a deux fréquences de résonance, étant donné la règle $\Delta m = \pm 1$.

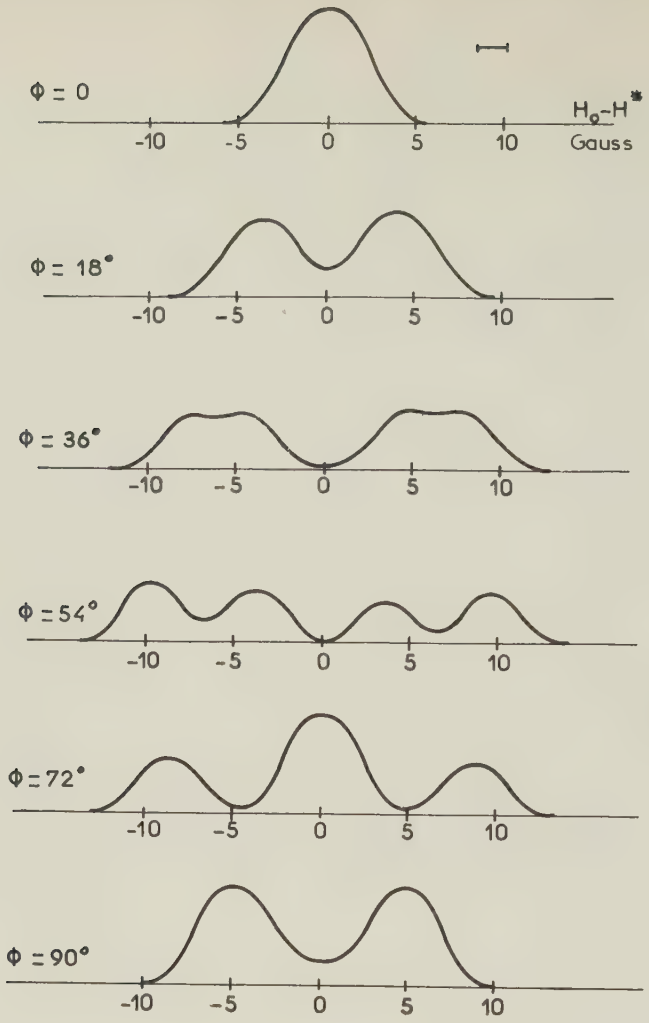


Fig. II.3 – Spectre d'absorption R M N d'un monocristal de gypse pour différentes orientations du du champ appliqué H_o (PAKE [1]) l'angle Φ est l'angle entre H_o et la direction [100]

Monocristal de $CaSO_4, 2H_2O$
Résonance des protons pour H = 6823 Gauss

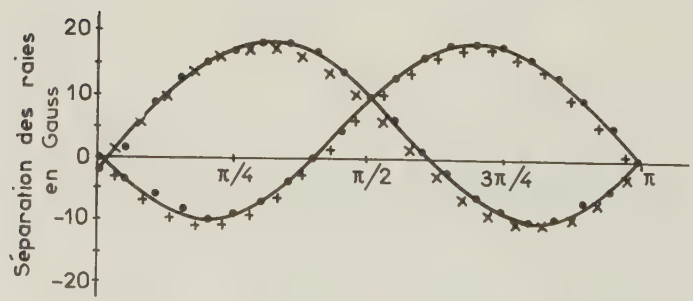


Fig. II 4 – Séparation des raies en fonction de l'angle Φ.
• – Points expérimentaux.
+ et x – eq.(2.23) avec $\frac{3}{2}\frac{\gamma\hbar}{r^3}$ = 10,8 Gauss
(les deux courbes correspondent aux deux orientations des axes proton-proton dans le gypse)
d'après PAKE [1]

$$\hbar\omega_1 = E_{-1} - E_o = \gamma\hbar H_o + \frac{3}{4}\frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}19)$$

$$\hbar\omega_2 = E_o - E_1 = \gamma\hbar H_o - \frac{3}{4}\frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}20)$$

Si l'on opère à fréquence fixe ω_o en faisant varier le champ appliqué H, les résonances ont lieu pour :

$$H = H_o \pm \frac{3}{4}\frac{\gamma\hbar}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}21)$$

où $H_o = \frac{\omega_o}{\gamma}$. On écrit fréquemment cette formule sous la forme :

$$h = H - H_o = \pm\frac{3}{2}\frac{\mu}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (2\text{-}22)$$

puisque $\mu = \gamma\hbar I$, et que nous avons supposé $I = \frac{1}{2}$.

II-3 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE PAR L'ETUDE DE LA FORME DE LA RAIE -

PAKE[1] a établi et mis en application la théorie précédente en étudiant le signal RMN d'un monocristal de gypse $Ca\,SO_4,\,2\,H_2O$. En effet, les seuls noyaux possédant un moment magnétique sont les protons. Ceux-ci sont disposés par paires attachées aux molécules d'eau, relativement isolées les unes des autres. Les interactions entre protons de paires différentes, qui varient en $1/r^3$, ainsi que nous l'avons vu, n'interviennent qu'en second ordre.

Le gypse cristallise dans le système monoclinique. Il y a deux directions proton-proton (p-p) symétriques par rapport au plan [0 1 0]. En observant le signal pour les différentes orientations du champ H_o dans le plan [0 0 1], PAKE a montré l'existence de quatre raies(figII-3), disposées symétriquement deux à deux, correspondant aux deux directions p-p et donc à deux valeurs de θ. Leur largeur, non nulle, est attribuée aux interactions secondaires. PAKE a vérifié que leur distance varie selon la loi en $(3\cos^2\theta - 1)$ établie précédemment (fig. II-4).

$$\Delta H = \frac{3}{2}\frac{\gamma\hbar}{r^3}(3\cos^2\theta - 1) = 3\frac{\mu}{r^3}(3\cos^2\theta - 1) \qquad (2\text{-}23)$$

Il a pu ainsi vérifier les directions p-p déterminées par cristallographie et mesurer la distance interprotonique dans la molécule. Il l'a trouvée égale à 1,58 Å.

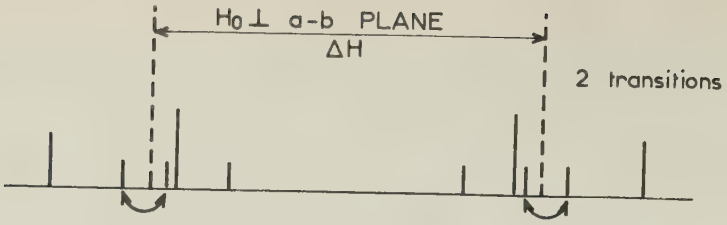


Fig. II.5 - Spectre RMN du gypse calculé par HOLCOMB et PEDERSEN[2] en considérant l'interaction entre deux molécules d'eau. Les flèches indiquent les transitions qui sont modifiées par une réorientation de 180° de la molécule. Le spectre calculé par PAKE en ne considérant qu'une seule molécule est indiqué en trait pointillé.

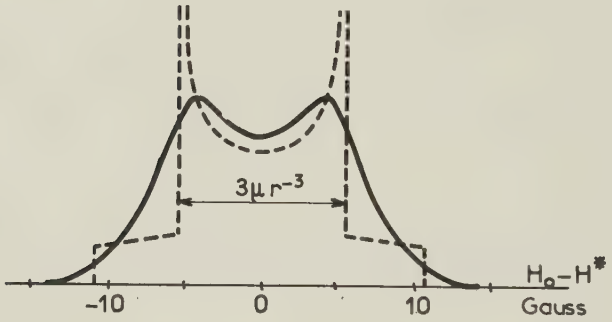


Fig. II 6.a - Forme de raie calculée pour une poudre de gypse. PAKE[1]

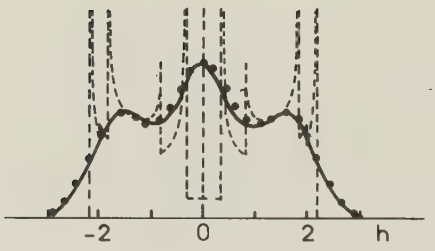


Fig II-6-b : Forme de raie calculée pour une poudre isotrope contenant des groupes de trois protons disposés aux sommets d'un triangle équilatéral.

La courbe en trait continu est calculée avec le côté du triangle égal à 1,72 Å, et un élargissement externe $\beta^2 = 2{,}3$ Gauss^2. Les points expérimentaux sont ceux obtenus par RICHARDS et SMITH[6] pour l'acide nitrique monohydraté, montrant l'existence de l'ion H_3O^+ (abscisse : h = 4,15 Gauss).

La considération trop rapide de la formule de PAKE, qui amène à dire qu'une erreur de 6 % sur le pointé du doublet n'entraîne que 2 % d'erreur sur la distance H-H, d'où une détermination très précise de celle-ci, conduit à une vue trop optimiste des choses. HOLCOMB et PEDERSEN[2] ont introduit l'interaction entre les deux molécules d'eau les plus proches. Un calcul de perturbation sur le système constitué par ces deux paires de protons conduit à la forme de spectre représentée sur la figII-5.Le pointé sur un tel spectre du sommet d'un doublet de PAKE également représenté, induit en erreur puisque les maxima ne coïncident pas. De plus, le maximum très élargi ne permet pas une bonne précision du pointé. HOLCOMB et PEDERSEN ont montré qu'il est alors préférable de pointer la distance entre centres de gravité. La détermination précise de la distance H-H nécessite également de nombreuses corrections liées aux mouvements de vibration et de déformation de la molécule d'eau, dont l'incidence sur le spectre de R.M.N. sera étudiée au chapitre III.

La méthode de PAKE est à la base de très nombreuses études sur les hydrates cristallins. Les études par rayons X, en effet, sensibles aux seuls atomes lourds, ne permettent pas une localisation précise des protons. La connaissance de cette position est essentielle pour une étude de la liaison hydrogène dans les cristaux. Si la molécule d'eau est liée aux atomes X et Y, soit X...H-O-H...Y, l'étude par les rayons X permet de déterminer l'angle X-O-Y, qui varie de 80 à 130°. Les études par R.M.N. permettent de déterminer l'angle H-O-H, que l'on trouve compris entre 105 et 110°. Ce résultat est jusqu'ici confirmé par la diffraction neutronique qui, dans les quelques hydrates étudiés, conduit à un angle compris entre 105,5° et 108°. On a donc pu établir ainsi que la liaison hydrogène dans les hydrates est "coudée", l'angle entre O-X et O-H pouvant varier entre 0° et ± 12°. On a pu montré également que les atomes X...H-O-H...Y tendent à être coplanaires. L'angle de la molécule d'eau dans les hydrates n'est pas sensiblement déformé par rapport à la valeur en phase gazeuze, la distance H-H ne s'écartant jamais de façon significative de la valeur 1,60 Å[3]. On a étudié également de façon très détaillée les mouvements de la molécule d'eau dans les hydrates. On trouvera dans la mise au point de REEVES[4] la description des principaux résultats obtenus par les méthodes de R.M.N.

Si on étudie non plus un monocristal, mais une poudre, on observe à la fois toutes les orientations possibles des dipoles, répartis de manière isotrope. La courbe d'absorption est la somme pondérée des courbes précédentes, sur toutes les valeurs de θ. On obtient un doublet représenté sur la figII-6a par le trait discontinu. Il est nécessaire de tenir compte de l'élargissement secondaire dû à l'interaction entre une paire de noyaux et ses voisines, à l'inhomogénéité du champ,

etc. On obtient la courbe en trait continu. Cette courbe a encore deux maxima observables dont la distance

$$\Delta H = \frac{3\mu}{r^3} \qquad (2\text{-}24)$$

permet d'évaluer la distance interprotonique. La précision est moindre que celle obtenue sur un monocristal. On ne peut, bien sûr, tirer aucun renseignement concernant la disposition angulaire.

L'analyse, par une méthode de perturbation, de l'interaction entre trois protons placés aux sommets d'un triangle équilatéral a été menée à bien par ANDREW et BERSOHN[5]. En négligeant les interactions secondaires entre triades, on obtient, pour une poudre, le spectre représenté par le trait discontinu sur la fig.II-6b. L'introduction des interactions secondaires sous forme d'un élargissement gaussien conduit à la courbe en trait continu. Ce spectre est typiquement très différent de celui obtenu en considérant l'interaction comme étant principalement celle d'un doublet, représentée par la fig. II-6a.

La première démonstration[6][7] de l'existence et de la structure de l'ion oxonium H_3O^+, bien longtemps attendue par les chimistes, a été faite en montrant que la forme de la raie d'hydrates d'acides fort (par exemple HNO_3, H_2O) pouvait se paramétrer assez exactement à l'aide d'une courbe telle que II-6b, en choisissant une distance H-H et un élargissement secondaire convenables. Des études récentes[8][9] sur un monocristal d'acide oxalique dihydraté donnent une description précise de la configuration de l'ion H_3O^+, le triangle dans ce cas n'étant pas équilatéral. Les résultats obtenus par R.M.N. sont en bon accord avec ceux obtenus au moyen de la diffraction neutronique par GARRETT[10].

- TABLEAU I -

Distances interprotoniques dans H_3O^+ observées dans l'acide oxalique dihydraté. (D'après réf. 9)

	GARRETT[10] Diffraction neutronique	DEREPPE[8] R.M.N.	HALAND[9]
r_{12} (Å)	1,524 ± 0,024	1,563 ± 0,014	1,595 ± 0,004
r_{23} (Å)	2,068 ± 0,024	2,203 ± 0,034	2,046 ± 0,010
r_{13} (Å)	2,108 ± 0,024	2,071 ± 0,031	2,131 ± 0,017

Un autre exemple de détermination de structure est celui de la glycine[11], où l'étude de la forme de la raie a permis de vérifier l'existence de protons groupés par trois, établissant par là-même l'existence du zwitterion $NH_3^+-CH_2-COO^-$.

II-4 - LA METHODE DES MOMENTS -

L'analyse de la perturbation apportée par l'interaction d'un nombre croissant de spins nucléaires devient très vite inextricable. De plus, le calcul est parfaitement inutile, car la structure extrêmement complexe de la raie est masquée par l'élargissement dû aux interactions secondaires, ainsi qu'on peut déjà le voir sur le système simple de trois spins en triangle représenté fig.II-6b.

Dans un calcul maintenant célèbre, VAN VLECK[12] a montré qu'il est beaucoup plus facile de calculer théoriquement les moments du spectre. Si une courbe de résonance est représentée par une fonction de forme g(h) normalisée, ayant son axe de symétrie en $H = H_o$, on appelle moment d'ordre n par rapport à H_o la quantité

$$< \Delta H^n > = \int_{-\infty}^{+\infty} h^n . g(h)\, dh \qquad (2\text{-}24)$$

où $h = H - H_o$, H valeur du champ magnétique pour laquelle l'absorption est g(h). La connaissance de tous les moments d'une fonction est en principe équivalente à la connaissance de la fonction, de sorte qu'aucune information n'a été perdue. Etant donné la symétrie des interactions, donc de la courbe g(h) par rapport à H_o, les moments d'ordre impair sont nuls. En pratique, en raison de difficultés expérimentales et théoriques, on ne mesure guère que le second moment. De ce fait, une partie de l'information est perdue, et il n'est pas possible en particulier de tirer des conclusions quant à la largeur de raie.

Pour les raisons expliquées au § II-2, puisqu'on désire calculer le moment de la raie principale, en éliminant les raies parasites à $\omega = 0,2\ \omega_o$, etc., il convient de ne garder que la partie tronquée de l'hamiltonien dipolaire. Soit donc $\mathcal{H}'$ l'hamiltonien tronqué de l'ensemble de spins :

$$\mathcal{H}' = - \gamma\hbar H_o \sum_k I_k + \sum_{j,k} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{jk}^3} (A_{jk} + B_{jk}) \qquad (2\text{-}25)$$

où A et B sont respectivement donnés par (2-4) et (2-5). On définit par là-même les limites d'intégration de la formule (2-24). Les limites doit être telles

qu'elles englobent toute la raie centrale en excluant les raies parasites[(a)]. Expérimentalement la contribution au second moment des "ailes" de la raie, dont l'intensité mal définie est multipliée par un facteur h^2 grand, constitue la principale source d'erreur. On voit que cette erreur irait croissante avec l'ordre des moments.

L'intérêt des moments vient de ce qu'on peut les calculer sans avoir à connaître les états propres de l'hamiltonien représentatif de l'ensemble des spins. On peut les exprimer au moyen de la trace de certains opérateurs de spins.

Ainsi, le second moment s'écrit :

$$< \Delta H^2 > = - \frac{\mathrm{Tr}\left\{ \left[I_x - I_{x'} \right]^2 \right\}}{\gamma^2 \hbar^2 \mathrm{Tr}\left\{ I_x^2 \right\}} - H_o^2 \qquad (2\text{-}26)$$

où I_x est la composante totale sur x

$$I_x = \sum_j I_{xj}$$

Etant donné l'invariance des traces, on choisit pour les calculer une représentation telle que I_j^2 est diagonale. On obtient :

$$< \Delta H^2 > = \frac{3}{2} I (I + 1) \gamma^2 \hbar^2 N^{-1} \sum_{k>j} r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \qquad (2\text{-}27)$$

r est la longueur du vecteur joignant les noyaux j et k, et θ_{jk} l'angle de ce vecteur avec le champ appliqué. I est le spin du noyau considéré, $\gamma\hbar I$ son moment magnétique. N est le nombre de noyaux magnétiques résonnant dans le système. Comme dans la somme intervient l'inverse de la sixième puissance de la distance, on se contente en général d'un calcul exact sur un petit nombre de noyaux, et au-delà d'un rayon de coupure, on remplace la somme par une intégrale. Le calcul exact du second moment suppose que, dans le cas du monocristal envisagé, on connaisse rigoureusement la position de chaque proton, ce qui en général n'est pas le cas. On s'appuie donc en général sur la position des atomes lourds déterminée par rayonx X et à l'aide d'hypothèses successives, on raffine le calcul.

(a) On peut dire encore que g(h) est la fonction de forme de la seule raie centrale excluant les raies parasites, ce qui justifie les limites d'intégration écrites pour (2-24).

Si le réseau cristallin contient d'autres espèces magnétiques que celle dont on étudie la résonance, on doit ajouter à la formule (2-27) le terme suivant :

$$\frac{1}{3}\hbar^2 N^{-1} \sum_{j,f} I_f (I_f + 1) \gamma_f^2 (3 \cos^2 \theta_{jf} - 1)^2 r_{jf}^{-6} \qquad (2\text{-}28)$$

où I_f est le spin du noyau f d'une autre espèce, $\gamma\hbar I_f$ son moment magnétique, r_{jf} le vecteur joignant le noyau j de l'espèce résonnante au noyau f, θ_{jf} l'angle entre ce vecteur et le champ magnétique H_o. Dans le calcul de ce terme et pour les raisons esquissées au § II-1, on a éliminé B_{jk} de (2-25).

Dans le cas d'une poudre, le spectre d'absorption est la somme de ceux donnés par un ensemble de grains monocristallins disposés de manière isotrope dans l'espace, et le second-moment est la moyenne des second-moments individuels. La moyenne isotrope de $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$ est égale à $4/5$, de sorte que le second-moment est donné par :

$$< \Delta H^2 > = \frac{6}{5} I (I + 1) \gamma^2 \hbar^2 N^{-1} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \hbar^2 N^{-1} \sum_{j,f} \gamma_f^2 I_f(I_f+1) r_{jf}^{-6} \qquad (2\text{-}29)$$

Fréquemment, on cherche à décomposer la somme $S = < \Delta H^2 >$ en deux contributions, S_1, la contribution intramoléculaire, et S_2 la contribution intermoléculaire.

Si n est le nombre de noyaux résonnants appartenant à la molécule, on peut écrire, pour une poudre ne contenant qu'une seule espèce de spins nucléaires :

$$S = S_1 + S_2 = \frac{6}{5} I (I + 1) \gamma^2 \hbar^2 \left[n^{-1} \sum_{j<k}^{k\leq n} r_{jk}^{-6} + \frac{n^{-1}}{2} \sum_{j<n}^{n<k\leq N} r_{jk}^{-6} \right] \qquad (2\text{-}30)$$

On remarque que S_1 est alors fonction de la structure de la molécule et S_2 de la structure cristalline.

La méthode des moments a été utilisée parallèlement, et souvent complémentairement, aux méthodes décrites au § précédent pour compléter l'étude des structures à l'état solide, où la position des atomes lourds avait été déterminée préalablement par rayonx X. Signalons par exemple que l'anisotropie du second moment d'un monocristal d'urée a permis à ANDREW et HYNDMAN[13] de démontrer la planéité de la molécule. Plus récemment, DUFOURCQ, CHEZEAU et LEMANCEAU[14] ont pu déterminer la configuration de l'ion NH_2^- dans les amidures de calcium et de strontium. Il n'était pas possible de préparer un monocristal, et sur le spectre de la poudre, la

la structure en doublet était trop effacée par les interactions secondaires pour pouvoir appliquer la méthode de PAKE. C'est donc finalement au second moment qu'il a été fait appel. Le tableau 2 résume les paramètres géométriques et les compare à ceux obtenus pour KNH_2 par FREEMAN et RICHARDS[15] par la même méthode.

- TABLEAU 2 -

PARAMETRES GEOMETRIQUES DANS LES AMIDURES OBTENUS PAR R.M.N.

Composé	r_{HH} (Å)	r_{N-H} (Å)	Ø (°)+	Configuration moyenne	
				r_{NH} (Å)	Ø (°)
KNH_2 [15]	1,63 ± 0,03	1,00 - 1,04	103 - 109	1,02	106
$Ca(NH_2)_2$ [14]	1,63 ± 0,03	1,00 - 1,05	100 - 113	1,03	104
$Sr(NH_2)_2$ [14]	1,66 ± 0,03	1,00 - 1,05	103 - 116	1,03	107

Certes, on peut affirmer que dans les déterminations de structures et la localisation des atomes légers, la R.M.N. n'est pas aussi puissante que la diffraction neutronique et que cette dernière méthode est appelée à prendre dans un avenir plus ou moins proche un développement considérable. Mais les investissements énormes qu'elle nécessite, la longueur des mesures, la complexité des interprétations limitent encore fortement son application. C'est pourquoi de très nombreuses études structurales ont été entreprises ces dernières années par R.M.N. Nous citerons par exemple l'étude des ferroélectriques[16]. Mais c'est certainement dans l'étude des mouvements moléculaires que le second moment a montré, et montre encore sa plus grande utilité.

+ Ø (°) = angle $\widehat{HNH}$

- BIBLIOGRAPHIE -

1) G.E. PAKE, J. Chem. Phys. 16, 327, (1948)

2) D.F. HOLCOMB, B. PEDERSEN, J. Chem. Phys. 36, 3270, (1962)
J. Chem. Phys. 38, 54, (1963)
B. PEDERSEN, D.F. HOLCOMB, J. Chem. Phys. 38, 61, (1963)

3) J. PIETRZAK, Acta Physica Polonica, 29, 83, (1966)
Z.M. EL SAFFAR, J. Chem. Phys., 45, 4643, (1966)

4) L.W. REEVES, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol 4, (J.W. EMSLEY, J. FEENEY, L.H. SUTCLIFFE edit), Pergamon Press, 1969, page 193.

5) E.R. ANCREW, R. BERSOHN, J. Chem. Phys., 18, 159, (1950)

6) R.E. RICHARDS, J.A.S. SMITH, Trans. Faraday, Soc, 47, 1261, (1951)

7) Y. KAKIUCHI, H. SHONO, H. KOMATSU, K. KIGOSHI, J. Chem. Phys. 19, 1069, (1951)
J. Phys. Soc Japan, 7, 102, (1952)

8) J.M. DEREPPE, R. TOUILLAUX, M. VAN MEERSSCHE, J. Chim. Phys., 63, 1265, (1966)

9) K. HÅLAND, B. PEDERSEN, J. Chem. Phys., 49, 3194, (1968)

10) B.S. GARRETT, Atomic Energy Com. ORNL - 1745 (1954)

11) R.A. KROMHOUT, W.G. MOULTON, J. Chem. Phys., 23, 1673, (1955)
M.F. BAUD, Ph. D, The Florida State University, 1966

12) J.H. VAN VLECK, Phys. Rev., 74, 1168, (1948)

13) E.R. ANDREW, D. HYNDMANN, Disc. Faraday. Soc, 19, 195, (1955)

14) J. DUFOURCQ, J.M. CHEZEAU, B. LEMANCEAU, J. Mol. Struct. 4, 15, (1969)

15) R. FREEMAN, R.E. RICHARDS, Trans. Faraday. Soc, 52, 802, (1956)

16) R. BLINC. Advances in Magnetic Resonance, (vol 3), J.S. WAUGH edit, Academic Press, (1968), p. 141.

- Chapitre III -

LE SPECTRE DE R.M.N. EN PRESENCE DE MOUVEMENT

III-1 - GENERALITES

Le spectre de résonance des solides montre fréquemment un ou plusieurs rétrécissements lorsque la température augmente. Cette diminution de la largeur et du second moment du spectre[(a)] a été attribuée aux mouvements moléculaires. Ainsi, dans les liquides où la mobilité moléculaire est très grande, les raies du spectre sont environ 10^6 fois plus étroites que celles d'un solide.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la largeur de la raie, ou le second moment sont déterminés par l'hamiltonien dipolaire, tronqué à sa partie séculaire, tel qu'il apparaît dans la formule (2-25) et que l'on peut écrire, en explicant les termes A et B

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j,k} \gamma^2 \hbar^2 (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) r_{jk}^{-3} \left[I_j I_k - 3 I_{z_j} I_{z_k} \right] \qquad (3\text{-}1)$$

Puisque dans le calcul du second moment le coefficient $y = (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) r_{jk}^{-3}$ est considéré comme une constante, si un mouvement est suffisamment rapide

---

(a) En toute rigueur, le second-moment total en présence de mouvement est égal au second-moment du spectre en l'absence de mouvement, quel qu'en soit le type (ABRAGAM, chap. V). Mais, si la fréquence du mouvement est suffisante, une partie du spectre est rejetée de part et d'autre de la partie centrale, suffisamment loin pour devenir inobservable. A partir d'ici, second-moment est employé par commodité à la place de second-moment apparent.

pour donner à ce coefficient une valeur moyenne, on obtiendra le second moment par le même calcul en remplaçant le coefficient y par sa valeur moyenne sur le mouvement : $\bar{y}^{mvt}$. On définit ainsi un facteur de réduction ρ du second moment par :

$$\rho = \frac{S_{mvt}}{S_{rigide}} = \left[\frac{\overline{(3\cos^2\theta_{jk} - 1)\, r_{jk}^{-3}}^{mvt}}{(3\cos^2\theta_{jk} - 1)\, r_{jk}^{-3}} \right]^2 \qquad (3\text{-}2)$$

Avant d'aller plus loin, posons-nous la question : quelle doit être la fréquence du mouvement pour qu'il modifie effectivement le spectre ? Introduisons un temps de corrélation τ_c, temps moyen au bout duquel il s'est produit un mouvement appréciable, par exemple un saut de puits à puits dans un modèle de FRENKEL, ou une rotation de 1 radian si l'on imagine une rotation continue. D'autre part, à une largeur de raie δH, le principe d'incertitude lie une durée de vie d'un état de spin T_2, selon

$$\delta E_\circ \, T_2 \sim \hbar \qquad (3\text{-}3)$$

avec
$$\delta E_\circ = \hbar \, \delta\omega = \gamma \hbar \, \delta H \qquad (3\text{-}4)$$

soit
$$T_2 \sim \frac{1}{\gamma \delta H} \qquad (3\text{-}5)^{(a)}$$

Il est clair que si en moyenne, pendant sa durée de vie T_2, le spin n'est pas affecté par le mouvement parce que $\tau_c > T_2$, alors la raie n'est pas modifiée.

(a) Cette définition de T_2 n'est pas identique à celle donnée par la relation (1-43). Toutefois, que l'on définisse la largeur de raie δH comme la largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption, ou la largeur entre extrema de sa dérivée, on montre que T_2 défini par (1-43) s'écrit

$$T_2 = \alpha \left(\frac{1}{\gamma \delta H} \right)$$

où $\alpha \neq 1$, et peut être calculé pour des fonctions de forme simple, du type gaussien ou lorentzien. Bien évidemment, une telle précision n'est pas nécessaire ici, notre argumentation ne cherchant qu'à donner un ordre de grandeur.

Par contre, si $\tau_c << T_2$, durant sa vie T_2 un spin voit la totalité du mouvement, d'où la moyennisation de la partie fonction d'espace y de l'équation (3-1). Pour parler en d'autres termes, ceux employés au § II-1, chaque spin lié à une espèce en mouvement est soumis à un champ local moyen. L'effet apparaît donc lorsque $\tau_c \sim T_2$, soit, en posant une fréquence de corrélation ν_c à l'aide de la relation $2\pi\ \nu_c\ \tau_c = 1$ [(a)], lorsque $\nu_c \sim \delta\nu$, c'est-à-dire lorsque la fréquence du mouvement est du même ordre de grandeur que la largeur de la raie avant mouvement, exprimée en fréquence. Cette largeur est de quelques dizaines de kilocycles. La R.M.N. est donc sensible à des mouvements qui sont relativement lents à l'échelle des mouvements atomiques.

La valeur du facteur de réduction défini par (3-2) dépend du type de mouvement. L'étude des paliers successifs du second moment, et des facteurs de réduction correspondants permet en général de déterminer le type de mouvement responsable.

On peut essayer de classer les mouvements en deux catégories : ceux qui n'agissent que sur θ, et ceux qui agissent également sur r. Pour les premiers, le facteur de réduction se simplifie en :

$$\rho = \left[\frac{\text{---------mvt}}{3\cos^2\theta - 1} \right]^2 \qquad (3\text{-}6)$$

et il est en général assez facile de calculer la moyenne de $(3\cos^2\theta - 1)$. Par contre, quand les deux paramètres r et θ varient simultanément, et de façon dépendante, le facteur de réduction est donné par (3-2) et le calcul est en général inextricable. C'est ici qu'apparaît l'utilité de la distinction faite (équation 2-30) entre partie intramoléculaire S_1 et intermoléculaire S_2 du second moment. Pour de nombreux mouvements, tels qu'une réorientation de la molécule autour d'un ou plusieurs axes, les distances intramoléculaires sont constantes et on sait faire le calcul exact de la réduction de S_1 par ce mouvement. Par contre, les distances intermoléculaires varient. On ne sait pratiquement jamais calculer

---

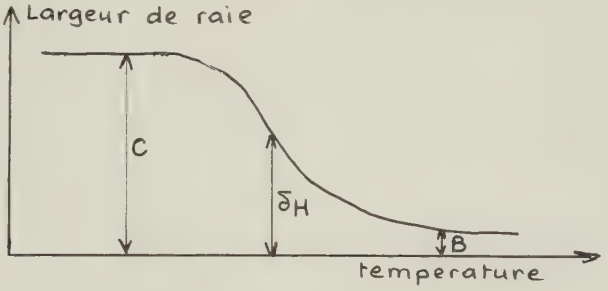
(a) Il pourrait sembler plus logique de poser $\nu_c = 1/\tau_c$. Toutefois, cette relation a été posée par B.P.P. [(1)] de sorte que τ_c corresponde au temps de corrélation τ_d introduit par DEBYE dans la théorie de la relaxation diélectrique, à savoir le temps nécessaire à une réorientation de 1 radian.

exactement la réduction de S_2 par un mouvement, et on utilise habituellement des méthodes d'évaluation très empiriques. Le facteur de réduction de S_2 n'est connu qu'avec une très mauvaise précision. Heureusement, dans les solides moléculaires où la molécule est abondamment pourvue de protons, tels que ceux que nous avons étudiés, S_1 rigide >> S_2. Une bonne mise au point des méthodes d'évaluation de S_2 est due à SMITH[2].

Si de l'étude du facteur de réduction entre paliers du second moment, on extrait une information concernant le type de mouvement, on tire peu de renseignements sur la dynamique du mouvement. On a essayé d'extraire de tels renseignements de l'étude de la zone de rétrécissement du spectre. Les théories existantes sont peu satisfaisantes car elles ne peuvent rendre compte du changement de forme du spectre au cours du rétrécissement. La formule la plus utilisée est la suivante[3] :

$$2\pi\nu_c = \alpha\gamma\,\delta H \left[\tan\left(\frac{\pi}{2}\,\frac{\delta H^2 - B^2}{C^2 - B^2}\right)\right]^{-1} \qquad (3\text{-}7)$$

où $\alpha = (8\ \mathrm{Log}\ 2)^{-1}$, et où δH, B et C sont définies sur la figure :



On obtient ainsi $\nu_c = f(T)$ dans la zone de rétrécissement, d'où éventuellement la valeur de l'enthalpie d'activation. Nous verrons au chapitre suivant qu'une méthode infiniment préférable, et qui donne une mesure de ν_c sur un plus grand domaine de température, même en dehors de la zone de rétrécissement, est la mesure des temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$. Mais l'enthalpie d'activation déterminée au moyen de (3-7), si elle est moins précise, s'accorde en général très bien avec celle déterminée par les temps de relaxation. Un exemple en sera donné au chapitre VII. Les valeurs d'enthalpie d'activation obtenues par R.M.N. ont été comparées à celles déterminées par relaxation diélectrique et d'autres méthodes. L'accord est bon à condition que le mouvement soit correctement décrit par un seul temps de corrélation. En présence d'une distribution des temps de corrélation, les enthalpies d'activation déduites des mesures de R.M.N. sont apparemment plus petites que celles obtenues par les autres méthodes[4] ; nous reviendrons sur ce problème au chapitre VIII.

Nous allons décrire brièvement les différents types de mouvements qui ont été mis en évidence par la R.M.N. et pour lesquels un calcul de réduction du second moment, ou d'une partie de celui-ci, a été fait. Il n'est pas possible, pour chacun d'eux, de citer toute la littérature s'y rapportant. La plupart de ces mouvements ont été mis en évidence dans l'une ou l'autre des substances étudiées aux chapitres VI et VII. On pourra se reporter à ces chapitres pour y trouver un exemple traité en détail.

III-2 - REORIENTATION AUTOUR D'UN AXE -

Une molécule, considérée comme rigide, se réoriente autour d'un axe, c'est-à-dire que selon le modèle de FRENKEL, elle prend avec une égale probabilité n orientations équidistantes de $\frac{2\pi}{n}$ autour de cet axe. La figure III-1 montre cette réorientation pour une paire de noyaux j et k appartenant à cette molécule. Au cours du mouvement, l'angle Φ prend les valeurs :

$$\Phi = \Phi_o + \lambda \frac{2\pi}{n} \qquad \text{où} \qquad 0 \leqslant \lambda \leqslant n - 1$$

La relation des triangles sphériques permet d'écrire :

$$\cos \theta_{jk} = \cos \theta' \cos \gamma_{jk} + \sin \theta' \sin \gamma_{jk} \cos \Phi \qquad (3\text{-}8)$$

d'où θ' et γ_{jk} sont des constantes au cours du mouvement. On a :

$$\overline{\cos^2 \theta_{jk}}^{mvt} = \cos^2 \theta' \cos^2 \gamma_{jk} + \frac{1}{2} \sin 2\theta' \sin 2\gamma_{jk} \overline{\cos \Phi}^{mvt} + \sin^2 \theta' \sin^2 \gamma_{jk} \overline{\cos^2 \Phi}^{mvt} \qquad (3\text{-}9)$$

Il est donc nécessaire de calculer $\overline{\cos \Phi}^{mvt}$ et $\overline{\cos^2 \Phi}^{mvt}$.

$$\overline{\cos \Phi}^{mvt} = \frac{1}{n} \sum_{\lambda=0}^{\lambda=n-1} \cos (\Phi_o + \lambda \frac{2\pi}{n}) = \frac{e^{i\Phi_o}}{2n} \sum_{0}^{n-1} e^{i\lambda \frac{2\pi}{n}} + \frac{e^{-i\Phi_o}}{2n} \sum_{0}^{n-1} e^{-i\lambda \frac{2\pi}{n}}$$

$$= \frac{e^{i\Phi_o}}{2n} \frac{(1 - e^{i2\pi})}{(1 - e^{i\frac{2\pi}{n}})} + \frac{e^{-i\Phi_o}}{2n} \frac{(1 - e^{-i2\pi})}{(1 - e^{i\frac{2\pi}{n}})} \equiv 0 \qquad (3\text{-}10)$$

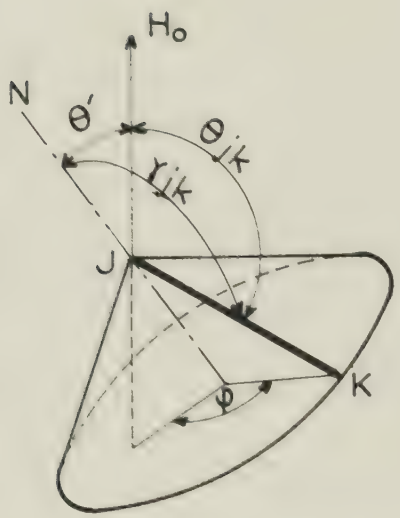


Fig. III.1 — Schéma montrant le mouvement d'un vecteur internucléaire JK autour d'un axe.

La valeur moyenne de cos Φ au cours du mouvement est donc nulle quelque soit l'ordre de l'axe, ce qui permet d'écrire (3-9) sous la forme :

$$\overline{\cos^2 \theta_{jk}}^{mvt} = \cos^2 \theta' \cos^2 \gamma_{jk} + \sin^2 \theta' \sin^2 \gamma_{jk} \overline{\cos^2 \Phi}^{mvt} \qquad (3\text{-}11)$$

$$\overline{\cos^2 \Phi}^{mvt} = \frac{1}{n} \sum_{\lambda=0}^{\lambda=n-1} \cos^2 \left(\Phi_o + \frac{\lambda\, 2\pi}{n}\right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2n} \sum_{0}^{n-1} \cos \left(2\Phi_o + \frac{\lambda\, 4\pi}{n}\right)$$

Par analogie avec (3-10), ceci s'écrit :

$$\overline{\cos^2 \Phi}^{mvt} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2n} \left[\frac{e^{i2\Phi_o}}{2n} \frac{(1 - e^{i4\pi})}{(1 - e^{i\frac{4\pi}{n}})} + \frac{e^{-i2\Phi_o}}{2n} \frac{(1 - e^{-i4\pi})}{(1 - e^{-i\frac{4\pi}{n}})} \right] \qquad (3\text{-}12)$$

Pour n = 2, les dénominateurs s'annulent, Il faut recourir à une forme plus directe de calcul, à savoir :

$$\overline{\cos^2 \Phi}^{mvt} = \frac{1}{2} \left[\cos^2 \Phi_o + \cos^2 (\Phi_o + \pi) \right] = \cos^2 \Phi_o \qquad (3\text{-}13)$$

Pour $n \geq 3$, on obtient :

$$\overline{\cos^2 \Phi}^{mvt} = \frac{1}{2} \qquad (3\text{-}14)$$

On doit envisager séparément les deux cas.

III-2-1 - Réorientation autour d'un axe binaire[5]

Pour calculer le second moment d'une poudre polycristalline, où chaque grain monocristallin a une orientation quelconque par rapport à H_o, il faut considérer :

a) que le second moment d'un grain est proportionnel au carré de

$$\overline{3 \cos^2 \theta_{jk} - 1}^{mvt}$$

b) que pour une valeur de θ' donnée, toutes les valeurs de Φ_o sont également probables

c) que les axes sont disposés de manière isotrope dans l'espace et donc qu'il faut prendre la valeur moyenne des termes fonction de θ' et Φ_o dans l'espace.

En portant (3-13) dans (3-11), on obtient :

$$\overline{3\cos^2\theta_{jk} - 1}^{mvt} = 3\cos^2\theta'\cos^2\gamma_{jk} + 3\sin^2\theta'\sin^2\gamma_{jk}\cos^2\Phi_o - 1$$

$$\left[\overline{3\cos^2\theta_{jk} - 1}^{mvt}\right]^2{}^{\Phi_o} = 9\cos^4\theta'\cos^4\gamma_{jk} + 9\sin^4\theta'\sin^4\gamma_{jk}\,\overline{\cos^4\Phi_o}^{\Phi_o} + 1$$
$$- 6\cos^2\theta'\cos^2\gamma_{jk} - 6\sin^2\theta'\sin^2\gamma_{jk}\,\overline{\cos^2\Phi_o}^{\Phi_o}$$
$$+ 18\cos^2\theta'\sin^2\theta'\cos^2\gamma\sin^2\gamma\,\overline{\cos^2\Phi_o}^{\Phi_o} \qquad (3\text{-}15)$$

$$\overline{\cos^2\Phi_o}^{0,2\pi} = \frac{1}{2} \qquad \overline{\cos^4\Phi_o}^{0,2\pi} = \frac{3}{8}$$

En portant ces résultats dans (3-15), on obtient :

$$\left[\overline{3\cos^2\theta_{jk} - 1}^{mvt}\right]^2{}^{\Phi_o} = \sin^4\theta'\left[9\cos^4\gamma_{jk} - 9\cos^2\gamma_{jk}\sin^2\gamma_{jk} + \frac{27}{8}\sin^2\gamma_{jk}\right]$$
$$+ \sin^2\theta'\left[-18\cos^4\gamma_{jk} + 9\cos^2\gamma_{jk}\sin^2\gamma_{jk} + 6\cos^2\gamma_{jk}\right.$$
$$\left. - 3\sin^2\gamma_{jk}\right] + 9\cos^4\gamma_{jk} - 6\cos^2\gamma_{jk} + 1 \qquad (3\text{-}16)$$

On doit encore prendre les valeurs moyennes des fonctions de θ' sur un hémisphère. On obtient :

$$-\int_o^{\frac{\pi}{2}} \sin^2\theta\, d(\cos\theta) = 2/3$$

$$-\int_o^{\frac{\pi}{2}} \sin^4\theta\, d(\cos\theta) = 8/15$$

ce qui, porté dans (3-16) devient :

$$\left(\overline{\overline{3\cos^2\theta_{jk}-1}}^{\,mvt}\right)^2_{\Phi_0}^{\theta'} = \frac{9}{5}\left(\cos^4\gamma_{jk} + \frac{2}{3}\cos^2\gamma_{jk}\sin^2\gamma_{jk} + \sin^4\gamma_{jk}\right) - 1$$

Puisque la moyenne isotrope de $(3\cos^2\theta_{jk} - 1)^2$ est 4/5, le facteur de réduction de la partie intramoléculaire est selon la formule (3-6)

$$\rho = \frac{5}{4}\left[\frac{9}{5}\left(\cos^4\gamma_{jk} + \frac{2}{3}\cos^2\gamma_{jk}\sin^2\gamma_{jk} + \sin^4\gamma_{jk}\right) - 1\right]$$

$$\boxed{\rho = 1 - 3\cos^2\gamma_{jk}\sin^2\gamma_{jk}} \qquad (3\text{-}18)$$

Un cas particulier très fréquent est $\gamma = \frac{\pi}{2}$, $\rho = 1$.

Les vecteurs interprotoniques sont orthogonaux à l'axe du mouvement et il n'y a pas, dans ce cas, de variation de la contribution intramoléculaire du second moment. Les molécules d'eau d'hydratation du gypse ont permis de vérifier ce résultat. Bien que le second moment soit expérimentalement constant, un mouvement de réorientation de 180° a été mis en évidence par d'autres méthodes (§ V-4).

III-2-2 - Réorientation autour d'un axe d'ordre supérieur ou égal à 3[6]

En portant (3-14) dans (3-11), on obtient

$$\overline{\overline{3\cos^2\theta_{jk}-1}}^{\,mvt} = 3\cos^2\theta'\cos^2\gamma_{jk} + \frac{3}{2}\sin^2\theta'\sin^2\gamma_{jk} - 1 \qquad (3\text{-}19)$$

Ce qui conduit à :

$$\left(\overline{\overline{3\cos^2\theta_{jk}-1}}^{\,mvt}\right)^2 = \frac{1}{4}(3\cos^2\theta' - 1)^2(3\cos^2\gamma_{jk} - 1)^2 \qquad (3\text{-}20)$$

Le résultat ne dépend pas de Φ_0. Il reste à prendre la valeur moyenne de $(3\cos^2\theta' - 1)^2$ sur tout l'espace, ce qui est identique à la moyenne de $(3\cos^2\theta_{jk} - 1)^2$ en l'absence du mouvement, et donne 4/5.

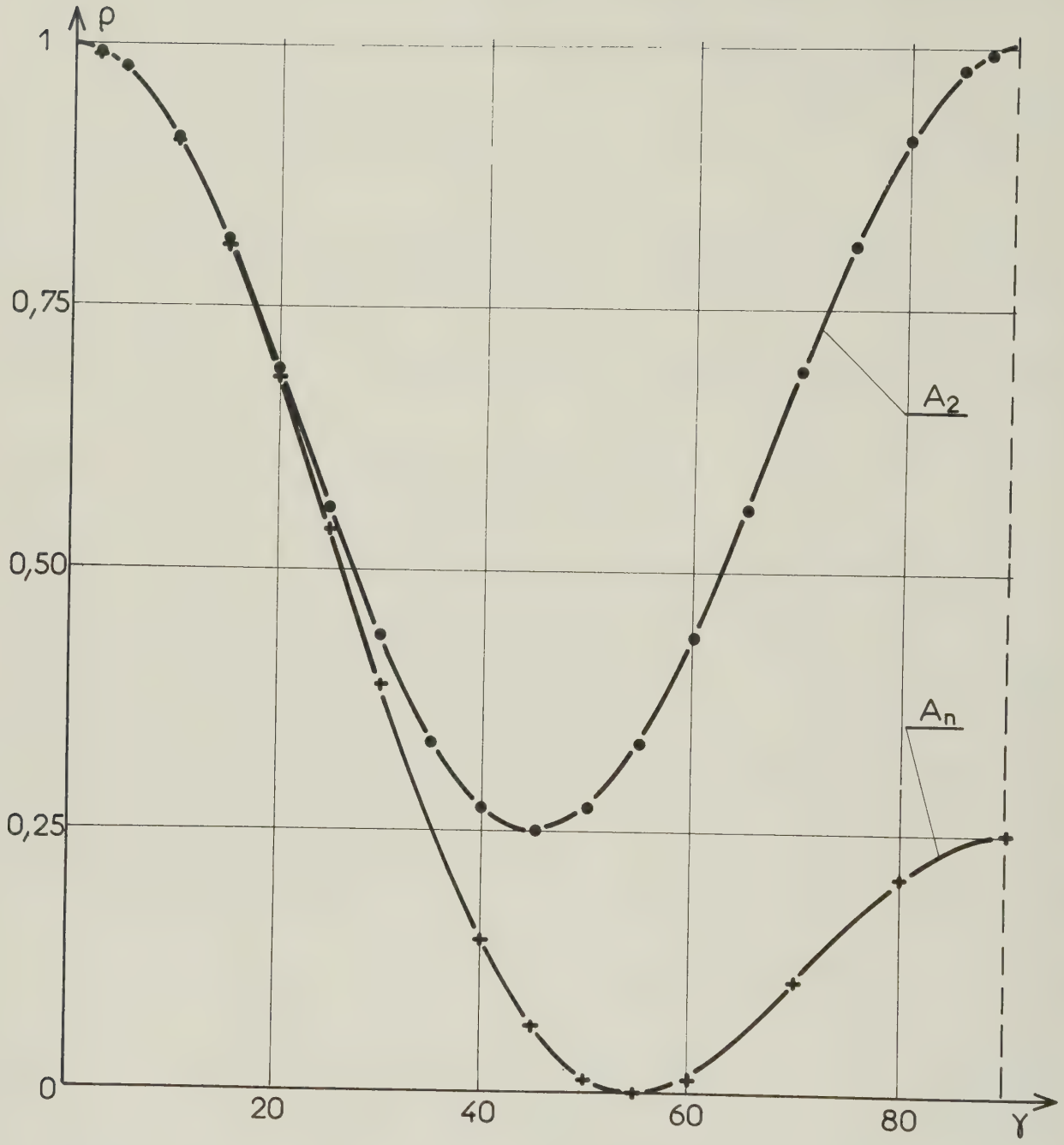


Fig. III.2 . Mouvement par rapport à un axe : variation de ρ en fonction de γ_{jk}

Le facteur de réduction est :

$$\boxed{\rho = \frac{1}{4}(3\cos^2\gamma_{jk} - 1)^2} \qquad (3\text{-}21)$$

Le résultat (3-21) est le même pour une rotation continue, pour une réorientation par dessus une barrière de potentiel, pour une réorientation par effet tunnel, la seule condition étant que $\nu_c > \delta\nu_{rigide}$. L'étude seule des paliers du second moment ne permet donc pas de distinguer entre ces différents mécanismes. Par contre, la variation de τ_c en fonction de la température est sensiblement différente.

La figure III-2 représente les variations de ρ obtenues à partir des équations (3-18) et (3-21) lorsque γ_{jk} varie.

III-3 - REORIENTATION AUTOUR DE DEUX AXES -

Lorsqu'un mouvement de réorientation a lieu autour de deux axes, l'un de ces mouvements est en général beaucoup plus rapide que l'autre. Il apparaît, seul, à plus basse température et provoque un premier rétrécissement du spectre, et la courbe du second moment présente à plus haute température une deuxième zone de rétrécissement. C'est le cas très fréquent, des substances moléculaires comportant des groupes méthyles. La réorientation de ceux-ci apparaît à très basse température, de l'ordre de 100° K ou moins. Un second rétrécissement peut correspondre à une réorientation de la molécule autour de son axe de moindre inertie. Dans un tel cas, il est légitime de prendre la moyenne de l'interaction dipolaire d'abord sur le mouvement le plus rapide, puis sur l'autre. Les mouvements ne sont pas corrélés. Quand les deux mouvements ont sensiblement la même fréquence et sont corrélés, le calcul est infiniment plus complexe. Nous n'envisageons ici que deux cas de mouvements non corrélés ayant une existence réelle.

a) Réorientation autour de deux axes d'ordre ≥ 3 [7].

On considère d'abord le mouvement le plus rapide, soit par exemple autour de l'axe A' de la figure III-3. On peut écrire l'équation (3-20), soit

$$\underbrace{(3\cos^2\theta_{jk} - 1)}_{\text{mvt A'}} = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta' - 1)(3\cos^2\gamma_{jk} - 1) \qquad (3\text{-}21)$$

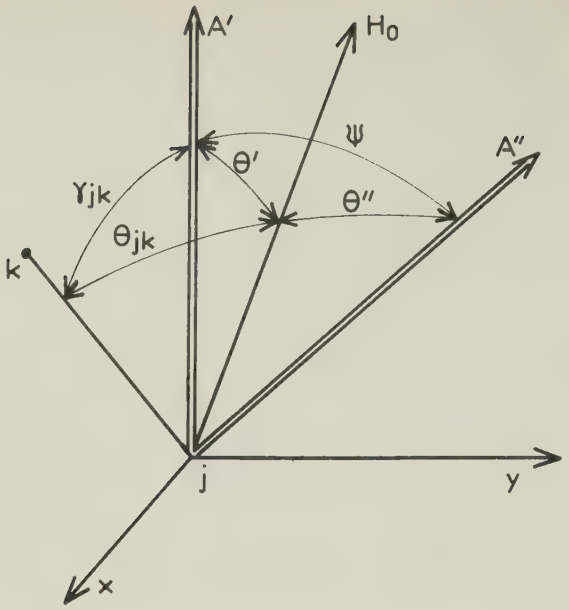


Fig. III.3 . Mouvement par rapport à deux axes: trièdre de référence et paramètres variables.

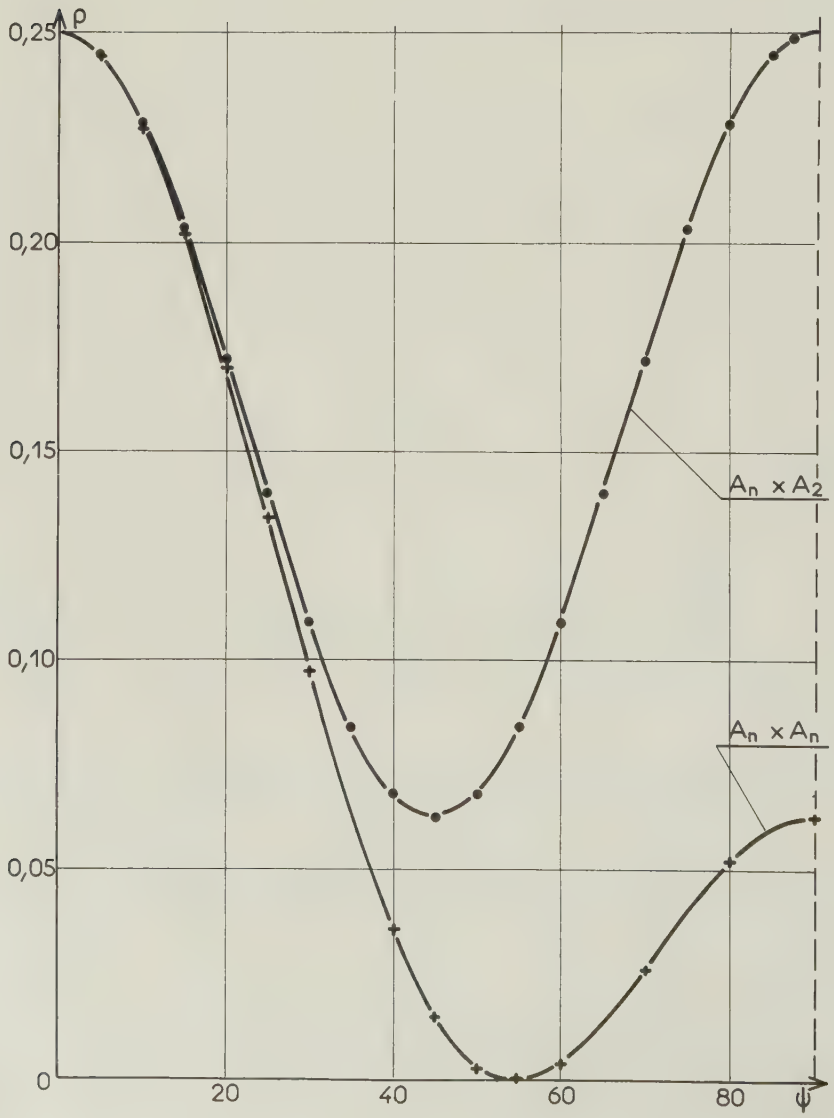


Fig III-4 : Mouvements non corrélés par rapport à deux axes. Variation de ρ en fonction de ψ ($\gamma_{jk} = \pi/2$).

Au cours du deuxième mouvement, autour de A", l'angle θ' varie et il faut calculer $\overline{(3\cos^2\theta' - 1)}^{\text{mvt A"}}$, calcul qui est identique à celui déjà effectué au § III-2, et qui conduit à un résultat similaire à (3-20) sous la forme :

$$\overline{(3\cos^2\theta' - 1)}^{\text{mvt A"}} = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta'' - 1)(3\cos^2\psi - 1) \qquad (3\text{-}22)$$

où la signification de θ'' et ψ apparaissent sur la figure III-3. Pour obtenir le second moment d'une poudre, il faut prendre la moyenne de $(3\cos^2\theta'' - 1)^2$ dans l'espace, qui est identique à celle de $(3\cos^2\theta_{jk} - 1)^2$ en l'absence de mouvement, aussi le facteur de réduction est donné par :

$$\rho = \frac{1}{16}(3\cos^2\gamma_{jk} - 1)^2(3\cos^2\psi - 1)^2 \qquad (3\text{-}23)$$

b) Orientation autour d'un axe d'ordre $n \geqslant 3$ et d'un axe binaire [8].

Le mouvement le plus rapide a lieu autour de l'axe A' d'ordre $n \geqslant 3$ et conduit à l'équation (3-21). Au cours du deuxième mouvement, autour de l'axe binaire A", θ' est fonction de ψ et de θ'' et le calcul est identique à celui du § III-2-1. On substitue θ' à θ_{jk}, θ'' à θ', ψ à γ_{jk}. La superposition des deux mouvements dans le cas d'une poudre conduit à un facteur de réduction du second moment :

$$\rho = \frac{1}{4}(3\cos^2\gamma_{jk} - 1)^2(1 - 3\cos^2\psi\sin^2\psi) \qquad (3\text{-}24)$$

Ce cas a trouvé une illustration dans l'étude de la diméthylsulfone $(CH_3)_2SO_2$, où il permet de rendre compte du palier du second moment observé juste au-dessous de la fusion [8].

Si on suppose γ_{jk} égal à $\frac{\pi}{2}$, ce qui est réalisé notamment dans le cas particulier des groupes méthyles, on peut représenter $\rho = f(\psi)$ dans chacun des deux cas précédents, fig. III-4.

III-4 - REORIENTATION ISOTROPE OU ENDOSPHERIQUE -

Au cours du mouvement de réorientation isotrope d'une molécule, toutes les orientations dans l'espace sont également probables. On peut écrire

$$\overline{y} = r_{jk}^{-3} \overline{(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)}^{\text{espace}}$$

mais $$\overline{(3 \cos^2 \theta - 1)}^{\text{espace}} = -\int_{\theta=0}^{\theta=\pi/2} (3 \cos^2 \theta - 1)\, d(\cos \theta) = 0 \qquad (3\text{-}25)$$

Le terme d'interaction intramoléculaire est nul. En fait, il est évident qu'un mouvement strictement isotrope est peu probable. Il existe dans un solide des puits de potentiel correspondant à des orientations discrètes de la molécule. On montre cependant que si la réorientation a une symétrie endosphérique, c'est-à-dire que le vecteur $\vec{r}_{jk}$ pointe avec une égale probabilité vers les sommets d'un polyhèdre régulier, le second moment intramoléculaire est encore nul [9]. Un calcul précis de la contribution intermoléculaire au second moment, dans les deux hypothèses d'une réorientation isotrope et endosphérique, a permis à DIMITRIEVA et MOSKALEV[10] de mettre en évidence une différence significative qui permet d'affirmer que le mouvement de l'urotropine à 230° C est bien du deuxième type. Une telle réorientation a été observée dans de nombreuses substances globulaires.

III-5 - MOUVEMENTS DE LIBRATION[11] -

On appelle ainsi un mouvement d'oscillation rotationnelle dans un puits de potentiel intermoléculaire en supposant rigide la molécule ou le groupe d'atomes étudié, d'où des distances internucléaires invariables.

En supposant que l'oscillation est harmonique, on peut écrire de nouveau la relation (3-8),

$$\text{Cos } \theta_{jk} = \cos \theta' \cos \gamma_{jk} + \sin \theta' \sin \gamma_{jk} \cos \Phi$$

ou $$\Phi = \Phi_1 + \alpha \sin \omega t. \qquad (3\text{-}26)$$

α est l'amplitude angulaire.

La méthode de calcul est toujours la même.

On recherche d'abord $\overline{\cos^2 \theta}^{mvt}$, que l'on met sous la forme :

$$\overline{\cos^2 \theta}^{mvt} = \cos^2 \theta' \cos^2 \gamma_{jk} + \frac{1}{2} \sin^2 \theta' \sin^2 \gamma_{jk} \left[1 + \overline{J(2\alpha)}^{mvt} \cdot \cos 2\Phi_1\right]$$

$$+ 2 \sin \theta' \cos \theta' \sin \gamma_{jk} \cos \gamma_{jk} \overline{J(\alpha)}^{mvt} \cdot \cos \Phi_1 \qquad (3\text{-}27)$$

où $J(\alpha) = \cos(\alpha \sin \omega t) - \operatorname{tg} \Phi_1 \sin(\alpha \sin \omega t)$

$$J(2\alpha) = \cos(2\alpha \sin \omega t) - \operatorname{tg} 2\Phi_1 \cdot \sin(2\alpha \sin \omega t) \qquad (3\text{-}28)$$

On forme alors $\left(\overline{3 \cos^2 \theta - 1}^{mvt}\right)^2$. Pour une poudre, on prend la moyenne de Φ entre 0 et 2π, puis de θ' dans l'espace ; on obtient :

$$\overline{\overline{\left(\overline{3 \cos^2 \theta - 1}^{mvt}\right)^2}^{\Phi}}^{\theta'} = \frac{1}{5}\left[4 - 12 \sin^2 \gamma_{jk} + 9 \sin^4 \gamma_{jk} + 3 \overline{J(2\alpha)}^{mvt\,2} \sin^4 \gamma_{jk}\right.$$

$$\left. + 3 \overline{J(\alpha)}^{mvt\,2} \sin^2 2\gamma_{jk}\right] \qquad (3\text{-}29)$$

Le facteur de réduction du second moment est alors donné par (3-6) où le dénominateur est égal à 4/5.

$$\rho = 1 - \frac{3}{4}\left[\left[1 - \left(\overline{J(\alpha)}^{mvt}\right)^2\right] \sin^2 2\gamma_{jk} + \left[1 - \left(\overline{J(2\alpha)}^{mvt}\right)^2\right]\right] \sin^4 \gamma_{jk} \qquad (3\text{-}30)$$

On sait calculer $\overline{J(\alpha)}^{mvt}$ et $\overline{J(2\alpha)}^{mvt}$ au moyen d'un développement limité, en supposant que l'amplitude α de l'oscillation est faible.

On obtient finalement :

$$\rho = 1 - \frac{3}{2}\alpha^2 \sin^2 \gamma_{jk} \qquad (3\text{-}31)$$

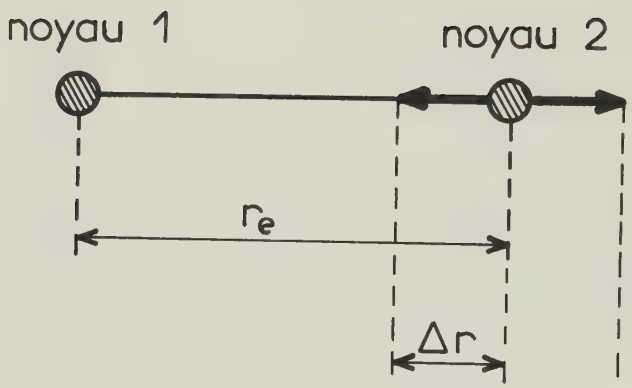


Fig III-5 : Mouvement de vibration dans une molécule diatomique.

α est exprimé en radian. Un calcul en mécanique quantique, dans l'approximation de l'oscillateur harmonique et pour une barrière de potentiel élevée, conduit DAS[12] au même résultat. Il est possible de relier α à la hauteur de la barrière V_o en supposant que seul le niveau fondamental de libration est peuplé :

$$\alpha^2 = \frac{\hbar}{(I\ V_o)^{\frac{1}{2}}} \qquad (3\text{-}32)$$

où I est le moment d'inertie, d'où la possibilité d'une correction de mouvement au point zéro pour le second moment. A haute température, lorsque d'autres niveaux interviennent, le mouvement de libration peut être plus ample. α est déterminé par la mesure de la fréquence ν de libration dans le spectre micro-onde.

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{2\ \pi\ I\ \nu}} \qquad (3\text{-}33)$$

d'où, pour le cas le plus fréquemment rencontré, où $\gamma_{jk} = \frac{\pi}{2}$

$$\rho = 1 - \frac{3}{2}\ \frac{\hbar}{4\ \pi^2\ I\ \nu} \qquad (3\text{-}34)$$

Le mouvement d'oscillation se manifeste alors par une variation lente du second moment en fonction de la température que l'on ne saurait confondre avec la chute rapide que provoque un mouvement de réorientation.

III-6 - MOUVEMENTS DE VIBRATION -

Jusqu'ici, nous n'avons considéré que des mouvements agissant sur θ_{jk} et laissant r_{jk} constant. Un mouvement de vibration, au contraire, agit sur r_{jk} et dans certains cas simples laisse θ_{jk} constant. Le facteur de réduction du second moment est alors :

$$\rho = \left(\frac{\overline{r^{-3}}}{r^{-3}}\right)^2 \qquad (3\text{-}35)$$

Pour une molécule diatomique effectuant un mouvement harmonique de vibration, fig. III-5, où r_e est la distance internucléaire à l'équilibre et Δr l'amplitude de la vibration, on écrit :

$$r = r_e\ (1 + \frac{\Delta r}{r_e}\ \sin\ \omega t) \qquad (3\text{-}36)$$

Comme l'amplitude de la vibration est petite, on pose

$$\varepsilon = \frac{\Delta r}{r_e}\ \sin\ \omega t \qquad (3\text{-}37)$$

Un développement limité conduit à

$$r^{-3} = r_e^{-3} (1 + \varepsilon)^{-3} \neq r_e^{-3} (1 - 3\varepsilon + 6\varepsilon^2 + \ldots) \qquad (3\text{-}38)$$

On prend alors la moyenne : $\overline{\sin \omega t} = 0$ $\qquad$ $\overline{\sin^2 \omega t} = \frac{1}{2}$

$$\overline{r^{-3}} = r_e^{-3} \left(1 + 3 \frac{\Delta r^2}{r_e^2}\right) \qquad (3\text{-}39)$$

On élève au carré pour calculer le facteur de réduction ρ du second moment

$$\rho \neq 1 + 6 \frac{\Delta r^2}{r_e^2} + \ldots \qquad (3\text{-}40)$$

Ce facteur, supérieur à 1, a été utilisé pour effectuer une correction de vibration de point zéro[13], seul état de vibration excité jusqu'à la température ambiante. La correction est en général très faible. De plus, le problème se complique énormément dès que l'on considère une molécule ayant plusieurs modes de vibration. Il n'a en réalité été résolu que pour la molécule d'eau des hydrates[14], où le facteur de réduction est 0,96, inférieur à 1.

III-7 - MOUVEMENT D'AUTODIFFUSION DANS LES SOLIDES -

Dans de nombreux solides où l'on observe un palier de second moment correspondant à une réorientation isotrope, une décroissance supplémentaire du second moment conduit à un second moment approximativement nul. On doit supposer qu'un nouveau mouvement apparaît, qui annulle la contribution intermoléculaire résiduelle en déplaçant les molécules les unes par rapport aux autres. Les composés qui montrent une telle autodiffusion rapide appartiennent à la classe des cristaux plastiques. Les molécules, en général globulaires, ne sont liées entre elles que par des forces intermoléculaires faibles, du type de VAN der WAALS. Un tel composé, l'hexaméthyléthane, sera étudié au chapitre VII.

Puisque les interactions dipolaires sont à peu près totalement nulles[(a)], on peut espérer observer un spectre haute-résolution du solide. SUGA et Coll[15]

(a) La petite interaction entre noyaux très distants ne peut s'annuler complètement, car la vitesse de diffusion est finie ; mais l'extrême finesse des raies dans les liquides, où cette remarque est également applicable, montre que l'interaction dipolaire résiduelle est négligeable.

ont obtenu le spectre haute-résolution de quelques cristaux plastiques. En général, même après rétrécissement total, les raies ne sont pas aussi fines que dans la phase liquide et l'on observe une discontinuité de la largeur de raie à la fusion (cf. fig/II-6). Par contre, le déplacement chimique ne montre pas de discontinuité. Ces conclusions, établies sur un très petit nombre de substances étudiées, méritent d'être vérifiées par de nouvelles études.

Il arrive assez fréquemment qu'aux températures proches de la fusion, une raie fine caractéristique de molécules très mobiles se superpose à une raie large donnée par un réseau relativement rigide. Le pourcentage de molécules libres croît de plus en plus rapidement quand on approche de la fusion et est nettement supérieur au pourcentage possible d'impuretés. On rapproche de l'existence de cette raie fine la modification accélérée de nombreuses autres propriétés physiques qui témoigne d'une préparation à la fusion, et l'on appelle ce phénomène préfusion[16]. Il est en particulier important dans les alcanes et les acides gras. Une interprétation possible est que les impuretés et les défauts sont le centre initiateur de petites zones de la substance assez semblables à un liquide, peut-être même fondues, dont l'importance croît avec la température[17][8].

III-8 - SPECTRES HAUTE RESOLUTION DANS LES SOLIDES -

La formule (3-20) laisse présager que si l'on fait tourner rapidement l'échantillon de sorte que l'angle θ' entre le champ magnétique H_0 et l'axe de rotation soit tel que $3\cos^2\theta' - 1 = 0$ ($\theta' = 54° 44'$), l'interaction dipolaire disparaît. On devrait donc observer la structure fine du spectre due au déplacement chimique, de même que pour un liquide où les interactions dipolaires sont annulées par le mouvement. Cette méthode a été développée par ANDREW et a donné quelques résultats[18]. Malheureusement, du fait de la condition $\nu_c > \delta\nu \sim 30$ KHz, établie au § III-1-, on se heurte à des difficultés expérimentales considérables.

Une autre possibilité d'obtenir le spectre haute-résolution du solide consiste à annuler la partie opérateur de spin dans (3-1), au lieu de la partie liée au réseau. Cette méthode, récemment développée par WAUGH[19], fait appel à une séquence cyclique complexe d'impulsions de 90° dont les phases sont convenablement réparties dans le référentiel tournant. Le spectre haute-résolution est la transformée de FOURIER du signal de précession libre obtenu. Les possibilités de ces diverses méthodes ont été critiquées par WAUGH[20].

- BIBLIOGRAPHIE -

1) N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND, Phys. Rev., 73, 679, (1948)

2) G.W. SMITH, J. Chem. Phys., 42, 4229, (1965)

3) G.E. PAKE, Solid State Physics, 2, 71, (1956)

4) T.M. CONNOR, Trans. Faraday. Soc., 60, 1574 (1964)

5) R.G. EADES, Thèse PH. D, Université de SAINT-ANDREWS, (1952)

6) H.S. GUTOWSKY, G.E. PAKE, J. Chem. Phys., 18, 162, (1950)

7) J.G. POWLES, H.S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys., 21, 1704, (1953)

8) J. DUFOURCQ, Thèse de 3ème cycle, BORDEAUX, (1968)

9) J.S. WAUGH, Annals NEW-YORK Academy Sciences, 70, 1, (1957)

10) L.V. DIMITRIEVA, V.V. MOSKALEV, Fiz. Tverdogo - Tela, 5, 2230, (1963)
Traduction : Sov. Phys. Solid State, 5, 1623, (1964)

11) E.R. ANDREW, J. Chem. Phys., 18, 607, (1950)

12) T.P. DAS, J. Chem. Phys., 27, 763, (1957)

13) C.M. DEELEY, R.E. RICHARDS, Trans. Faraday. Soc., 50, 560 (1954)

14) B. PEDERSEN, J. Chem. Phys., 41, 122, (1964)

15) H. SUGA, M. SUGISAKI, S. SEKI, Mol. Cryst., 1, 377, (1966)

16) A.R. UBBELOHDE, Melting and Crystal Structure, chap. 11, O.U.P., (1965)

17) M.R. BARR, B.A. DUNELL, R.F. GRANT, Can. J. Chemistry, 41, 1188, (1963)

18) E.R. ANDREW, Proc. XIVth Colloque AMPERE LJUBLJANA, 1966, North-Holland, (1967)

19) J.S. WAUGH, L.M. HUBER, U. HAEBERLEN, Phys. Rev. Letters, 20, 180, (1967)

20) U. HAEBERLEN, J.S. WAUGH, Phys. Rev., 175, 453, (1968), 185, 420, (1969)

- Chapitre IV -

MESURE DES TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU

PAR LES METHODES D'IMPULSION

IV-1 - LE SIGNAL DE PRECESSION LIBRE (Bloch Decay)

Un ensemble de moments magnétiques nucléaires, placé dans un champ magnétique statique $\vec{H}_o$, est soumis à l'impulsion de courte durée d'un champ magnétique $\vec{H}_1$ tournant à angle droit de $\vec{H}_o$ avec une fréquence angulaire ω. (En pratique, on utilise un champ magnétique alternatif $2\ H_1 \cos \omega t$ qui se décompose en deux champs tournants d'amplitude H_1 et de sens inverse).

Nous supposerons que le champ $\vec{H}_1$ est suffisamment intense pour être supérieur à l'inhomogénéité de champ magnétique dans l'échantillon, et à la largeur de raie

$H_1 > \delta H_o$ inhomogénéité

$H_1 > \delta H$ largeur de raie.

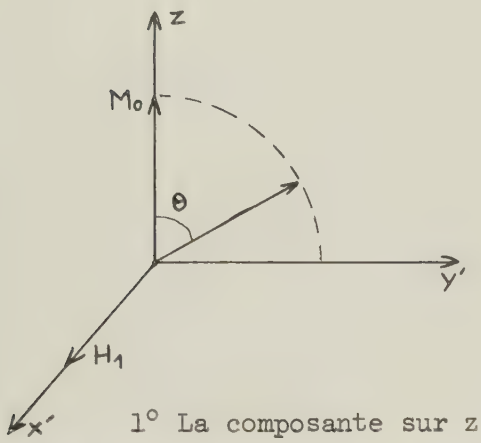
Si la fréquence angulaire du champ $\vec{H}_1$ est égale à la fréquence de LARMOR ($\omega = \omega_o = -\gamma H_o$), dans le référentiel tournant[(a)] à cette fréquence ω_o le champ efficace est H_1. La magnétisation tourne autour de $\vec{H}_1$ avec la fréquence de nutation :

$$\omega_1 = -\gamma H_1$$

(a) Les propriétés du référentiel tournant sont exposées en annexe 1.

Si la durée de l'impulsion est t_ω, la magnétisation au bout de ce temps aura tourné d'un angle :

$$\theta = \omega_1 t_\omega \qquad (4\text{-}1)$$



Si la durée $t_\omega \ll T_2, T_1$, le module de la magnétisation n'aura pas été modifié, et donc on aura une magnétisation de grandeur M_0, et dirigée suivant θ.
Si le champ est rapidement annulé au bout de t_ω, que se passe-t-il ?

1° La composante sur z de la magnétisation revient exponentiellement vers sa valeur initiale M_0 avec un temps caractéristique T_1 (retour vers l'équilibre thermique décrit au § I-2).

2° A supposer que nous soyons dans un champ parfaitement homogène, la composante dirigée suivant Oy' revient vers zéro. Ceci traduit une perte de phase dans la précession autour de H_0 parce que tous les spins ne précessionnent pas exactement à la même fréquence à cause des champs locaux. Ce retour est donc lié à la fonction de forme de la raie de R.M.N.. Une autre source de perte de phase est due aux transitions ZEEMAN, c'est-à-dire que si tous les spins avaient exactement la même fréquence de précession, la magnétisation transversale reviendrait vers zéro exponentiellement avec un temps caractéristique T_1, par un processus (§ II-1) qui contribue également à la largeur de la raie. Si la largeur de raie est δH, la perte de phase se produit en un temps $\frac{1}{\gamma \delta H} \# T_2$ (formule 3-5).

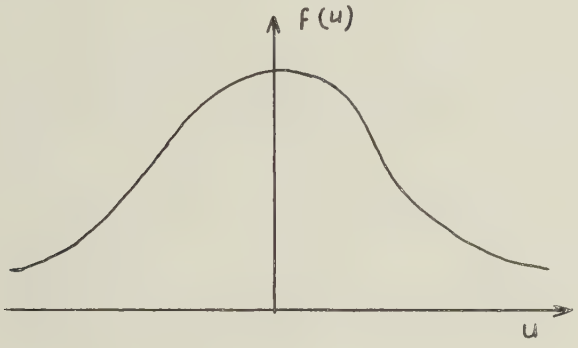
Pour observer la magnétisation transversale, on place une bobine réceptrice dans le plan perpendiculaire à $\vec{H}_0$ (comme en large bande, ce peut être la même que la bobine émettrice). La rotation de l'aimantation transversale induit une f.e.m.. Après amplification et détection à la fréquence ω_0, le signal reçu est proportionnel à l'amplitude de la magnétisation le long de l'axe Oy' du référentiel tournant à ω_0, soit

$$V(t) \propto M_{y'}(t) \qquad (4\text{-}2)$$

On appelle V(t) le signal de précession libre. Son amplitude sera maximale si toute la magnétisation initiale M_o est amenée dans le plan transversal par une rotation $\theta = \frac{\pi}{2}$. On dit que l'impulsion est de 90°. Sa durée est donnée par :

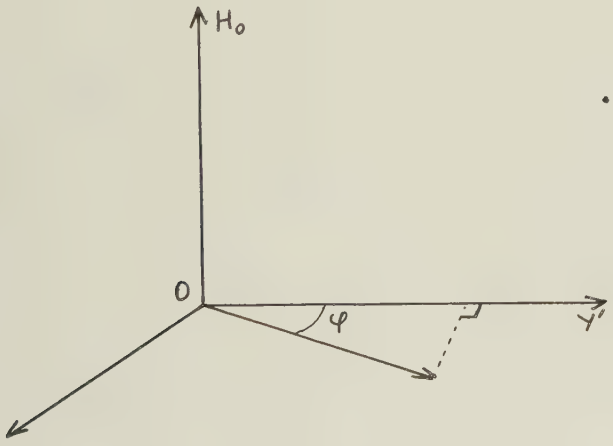
$$\frac{\pi}{2} = \gamma H_1 t_\omega \qquad t_\omega = \frac{\pi}{2 \gamma H_1} \tag{4-3}$$

Considérons un système dont le spectre en régime stationnaire est décrit par une fonction de forme normalisée f(u), où $u = \omega - \omega_o$. La contribution à M_o des noyaux dont la précession a lieu à la fréquence ω est donnée par :



$$dM_o = M_o \, f(u) \, du$$

Appliquons au système une impulsion de 90° ($H_1 >> \delta H$, de sorte que pour tous les noyaux, durant l'impulsion, le champ effectif soit bien H_1). On fait basculer l'aimantation suivant Oy'.



Les noyaux qui précessionnent à la fréquence ω auront à l'instant t, un déphasage par rapport à Oy' donné par

$$\varphi = (\omega - \omega_o)t = ut$$

et leur contribution à la magnétisation le long de Oy' sera :

$$dM_{y'} = M_o \, f(u) \cos ut \, du$$

La magnétisation observée étant la somme de toutes ces magnétisation élémentaires :

$$M_{y'} = M_o \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) \cos ut \, du \tag{4-4}$$

et le signal de précession libre

$$V(t) \propto M_{y'} \propto \mathcal{F}(f(u)) \tag{4-5}$$

est proportionnel à la transformée de FOURIER de la forme de la raie en l'absence de saturation. On trouvera une démonstration plus rigoureuse de ce résultat dans ABRAGAM[1]. Nous avons vu au chapitre II que les formes de raie dans les solides sont généralement très complexes. Cela implique que la décroissance de l'aimantation transversale n'est généralement pas exponentielle. Réciproquement, une telle hypothèse (2ème hypothèse de BLOCH) entraîne que le spectre est Lorentzien, ce que l'on trouve effectivement dans la théorie de BLOCH. Cependant, lorsque la relaxation transversale est essentiellement décrite par T_1 ($T_2 = T_1$) on devrait avoir une forme de raie Lorentzienne. Ce n'est qu'approximativement vérifié.

La connaissance de la transformée de FOURIER étant équivalente à la connaissance de la fonction, l'étude de la forme du signal de précession libre est théoriquement équivalente à l'étude de la forme de raie en l'absence de saturation. Nous différons jusqu'au § IV-6 la description des méthodes permettant de mesurer directement le second moment à partir du signal de précession libre.

3° Si le champ n'est pas homogène, on peut par la pensée décomposer l'échantillon en une somme d'éléments homogènes. Dans chaque élément, la magnétisation transversale $M_\perp \to 0$ avec un temps $\sim T_2$, mais du fait des H_o différents, il y a perte de phase entre les éléments et la magnétisation apparente décroît plus rapidement. La décroissance apparante T_m est telle que :

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^*} \qquad (4\text{-}6)$$

où $T_2^* = \frac{1}{\gamma \delta H_o}$

Si le champ est très inhomogène $T_2^* << T_2$ et $T_m \neq T_2^*$.

Si au cours de la décroissance les noyaux se déplacent, il y a une cause supplémentaire de dispersion qui s'ajoute aux précédentes, ce qui permet éventuellement l'étude de la diffusion.

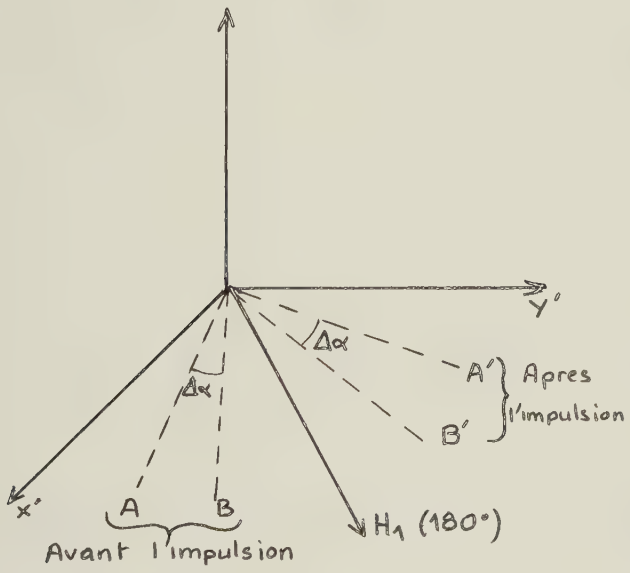
IV-2 - LES ECHOS DE SPIN

L'échantillon étant placé en champ inhomogène, le signal de précession libre suivant une impulsion de 90° décroît en un temps T_m. HAHN[2] a observé que si l'on applique au bout d'un temps τ tel que $T_m < \tau < T_2$ une deuxième impulsion, il réapparaît un signal au temps 2τ. Il a appelé ce signal un "écho de spin".

Il est possible d'illustrer ce phénomène sur un cas précis particulièrement simple, qui est la séquence de CARR-PURCELL[3].
On applique au temps t = 0 une impulsion de 90°.

Puisque le champ est inhomogène, il y a rapidement dispersion de l'aimantation transversale en un temps $T_m \# T_2^* << T_2$.

Au bout d'un temps $\tau > T_m$ on applique une impulsion de 180°, qui fait tourner la magnétisation de 180° autour d'un champ H_1 qui se trouve en position quelconque dans le plan transversal. Apparemment, la magnétisation transversale avait disparu. Mais nous savons que dans chaque petit élément placé en champ homogène, elle a décru en exp $(-\frac{t}{T_2})$. C'est la différence de phase entre les aimantations de ces petits éléments qui donne une somme nulle.



Lorsqu'on applique l'impulsion de 180°, on voit que les aimantations tournent autour de H_1 et que celles qui avaient pris une avance $\Delta\alpha$ vont se retrouver avec un retard $\Delta\alpha$. Ensuite, on a de nouveau précession libre, et les aimantations reprennent leur même vitesse. Au bout d'un intervalle de temps égal, à l'instant 2τ, elles auront rattrapé leur retard et on observera une focalisation des magnétisations transverses, et apparition d'un "écho". Mais, comme dans chaque élément la décroissance de la magnétisation est gouvernée par T_2, l'amplitude de l'écho est donc

$$\propto M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right)$$

et l'enveloppe des échos faits à différents intervalles de temps donne une mesure de T_2 (à condition qu'il n'y ait pas diffusion).

Nous avons supposé que l'orientation du champ H_1 de l'impulsion 180° est quelconque dans le plan transversal : ce sont des impulsions incohérentes. Si le champ H_1 des deux impulsions est donné par le même oscillateur fonctionnant de manière continue, ces champs peuvent être en phase et on a des impulsions cohérentes. Cela ne change rien au raisonnement élémentaire.

L'intérêt d'un oscillateur fonctionnant en continu est l'existence d'une référence de phase, qui permet de comparer la phase de la f.e.m. induite avec celle de H_1. On peut ainsi obtenir un signal de précession libre en absorption ou en dispersion, d'où les deux formes de raies correspondantes. On peut également modifier la phase des impulsions les unes par rapport aux autres. Nous en verrons l'application au § IV-4-C.

IV-3 - LES METHODES DE MESURE DE T_1

a) méthode de HAHN. 90° - τ - 90°[2]

Alors que l'aimantation sur Oz est celle de l'équilibre thermique(M_o), une première impulsion de 90° amène l'aimantation dans le plan transversal, ce qui permet de mesurer M_o. A cet instant t = 0, Mz(0) = 0. Le retour de l'aimantation sur Oz obéit à l'équation

$$M_z(\tau) = M_o \left[1 - \exp\left(-\tau/T_1\right)\right] \qquad (4\text{-}7)$$

A l'instant τ, on déclenche une deuxième impulsion de 90° qui, amenant l'aimantation $M_z(\tau)$ dans le plan transversal permet de la mesurer. En répétant la séquence pour différentes valeurs de τ on suit l'évolution régie par (4-7)

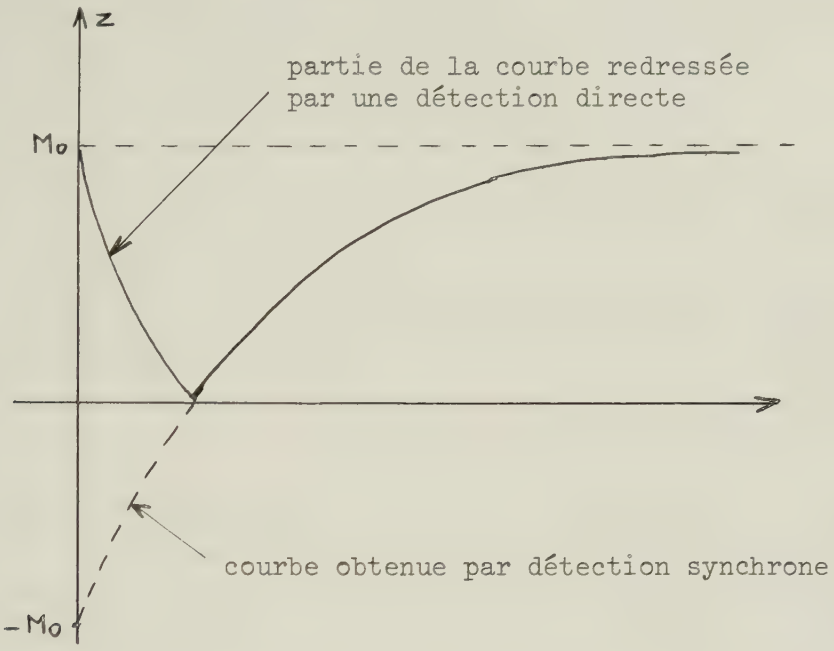
Remarque : Pour être sûr que la magnétisation initiale $M_z(0)$ est bien nulle, on peut faire auparavant une série d'impulsions à 90° rapprochées. On compense ainsi un éventuel défaut de réglage de l'impulsion de 90°. Pour des temps T_1 très longs, cela évite l'attente de l'équilibre thermique entre les diverses valeurs de τ.

b) Méthode de CARR et PURCELL[3]

A l'instant initial t = 0, une impulsion de 180° amène l'aimantation d'équilibre M_o sur (- z). Le retour à l'équilibre obéit à l'équation :

$$M_z(\tau) = M_o \left[1 - 2 \exp\left(-\tau/T_1\right)\right] \qquad (4\text{-}8)$$

A l'instant τ, une impulsion de 90° permet de connaître M_z. Si l'on fait des mesures à des τ successifs variables, on obtient la courbe représentée.



On peut rechercher le point de la courbe pour lequel $M_z = 0$. Son abscisse est $\tau = T_1 \text{Log } 2$. C'est la méthode dite du "τ nul". Très rapide, elle est cependant dangereuse, car elle ne permet pas de vérifier la loi de retour exponentiel, et de mettre en évidence éventuellement l'existence de plusieurs temps de relaxation.

Il existe des méthodes permettant d'observer toute la courbe en une seule fois, à l'aide d'une série de séquences d'impulsions triples[4]. Elles sont peu employées, et nous ne les décrirons pas.

IV-4 - LES METHODES DE MESURE DE $T_{1\rho}$

L'expérience peut être divisée en trois parties. Au cours de la première, on aligne la magnétisation nucléaire le long du champ $\vec{H}_1$. Puis, on laisse la magnétisation se relaxer le long de $\vec{H}_1$ pendant des temps variables. Enfin, la magnétisation résultante est mesurée au moyen de l'amplitude du signal de précession libre qui suit l'arrêt de $\vec{H}_1$.

Les différentes méthodes ne diffèrent que dans la première partie consistant à aligner $\vec{M}_o$ le long de $\vec{H}_1$, opération que l'on appelle "spin locking".

a) Demi-passage rapide isentropique[5]

Au cours d'un passage rapide isentropique dans le référentiel tournant, décrit au § (I-5), on arrête le balayage lorsqu'on passe par la résonance. Une partie de M_o, dont l'amplitude est donnée par :

$$M = M_o \, H_1 \, / \, (H_1^2 + H_{loc}^2)^{\frac{1}{2}} \qquad (4\text{-}9)$$

a ainsi été alignée sur H_1. H_{loc} est défini par

$$H_{loc}^2 = \frac{1}{3} < \Delta H^2 > \qquad (4\text{-}10)$$

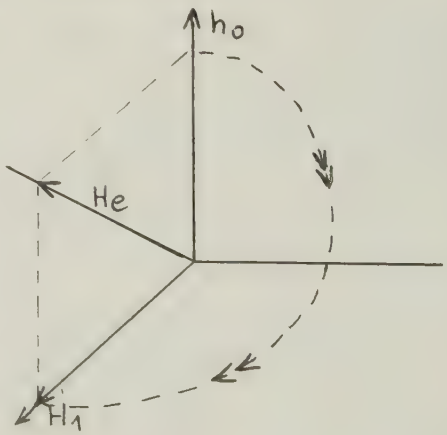
où $< \Delta H^2 >$ est le second moment.

L'intérêt de cette méthode, par rapport à celles décrites aux paragraphes suivants est qu'elle est applicable même pour $H_1 \leq H_{loc}$. Les autres méthodes étant des méthodes d'impulsion, la condition de nutation $H_1 > \delta H$ (§ IV-1) impose donc $H_1 > H_{loc}$.

b) Méthode du champ effectif à 45°[6]

On place l'échantillon dans le champ statique H_o et on attend l'équilibre de la magnétisation. A l'instant $t = 0$, on applique un champ tournant H_1 (à la fréquence de résonance) et en même temps, le champ H_o est déplacé hors de la résonance d'une quantité $h_o = |H_1|$.

Dans le référentiel tournant, le champ effectif est la somme de h_o et de h_1 et se trouve à 45° entre les deux. Sa grandeur est $\sqrt{2}\, H_1$.



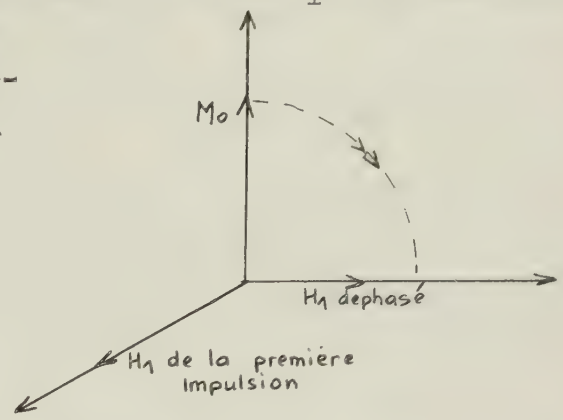
La magnétisation précessionne autour de ce champ effectif et se trouve le long de H_1 lorsque la précession est de 180°, pour une durée d'impulsion :

$$t_\omega = \frac{\pi}{\gamma \sqrt{2}\, H_1} \qquad (4\text{-}11)$$

A cet instant on coupe h_o, ce qui laisse la magnétisation le long du champ H_1.

c) Méthode des impulsions déphasées[7]

On applique d'abord une impulsion de 90° qui amène l'aimantation dans le plan transversal et déphasée de 90° par rapport au champ H_1 de l'impulsion. A l'instant précis où cesse l'impulsion de 90°, on applique une impulsion de radiofréquance déphasée de 90° dans le référentiel tournant, c'est-à-dire alignée avec l'aimantation.



Cette méthode est connue sous le nom de séquence $(90° - \tau_{90})$.

IV-5 - LES CONDITIONS PARTICULIERES AUX SOLIDES POUR LES METHODES D'IMPULSION

La condition de nutation

$$H_1 > \delta H \qquad (4\text{-}12)$$

impose, (équations 3-5 et 4-3), une durée de l'impulsion de 90° qui soit nettement inférieure au temps de relaxation T_2.

$$t_\omega < T_2 \qquad (4\text{-}13)$$

Dans les solides, du fait du fort couplage dipolaire des spins entre eux (chapitres II et III), T_2 est très court. Pour des protons et une largeur de raie δH, on a [formule (3-5)].

$$T_2 \ (\mu sec) \# 40/\delta H \ (gauss) \qquad (4\text{-}14)$$

Peu de raies ont une largeur supérieure à 40 gauss, de sorte que

$$T_2 \geq 1 \ \mu sec$$

Les durées d'impulsion devraient être aussi courtes que possible, mais il faut augmenter l'intensité du champ tournant d'autant, puisque :

$$H_1 = \frac{\pi}{2\ \gamma t_\omega} \qquad (4\text{-}15)$$

où t_ω est la durée de l'impulsion de 90°.

En pratique, on est limité rapidement car on atteint des impulsions de courte durée et de très grande puissance. Fixons nous par exemple une impulsion de 90° en une micro seconde ; le champ tournant nécessaire donné par l'équation (4-15) est de 60 gauss, et le champ alternatif correspondant de 120 gauss.

La puissance électrique nécessaire pour obtenir un tel champ de radiofréquence est considérable ($\sim$ 2 à 5 kW suivant les montages). On comprend qu'il soit difficile d'obtenir des temps de montée et de descente de l'impulsion nettement inférieurs à 0,2 µsec. La bobine émettrice est incluse dans un circuit résonnant. Malheureusement on ne peut pas profiter d'un grand facteur de qualité Q de ce circuit. En effet, le temps mort d'un tel circuit est Q cycles. Si l'on travaille à 10 MHz et que l'on désire un temps mort $\sim$ 1 µsec, on est limité à Q $\sim$ 10.

Un second problème auquel on se heurte dans les solides est que le fort champ H_1 induit inévitablement dans le circuit récepteur, pendant l'impulsion, une f.e.m. très grande par rapport à celle induite par la magnétisation. On doit rechercher un temps de désaturation du récepteur court après sa saturation durant l'impulsion. Il se superpose un effet de paralysie du récepteur dû à un fort courant grille durant l'impulsion et que l'on cherche à éviter. Finalement on atteint un temps de récupération de l'ordre de quelques microsecondes.

On pourrait penser que la magnétisation détectée étant de l'ordre de $M_o = \chi_o H_o$, la méthode est beaucoup plus sensible que les méthodes de régime stationnaire qui détectent des magnétisations $M_\perp = \chi'' H_1$ beaucoup plus petites. Du fait de la courte durée de l'observation en méthode transitoire, on est obligé de faire appel des amplificateurs à large bande passante (2-3 MHz) dont le rapport signal sur bruit est plus faible. Finalement, la sensibilité n'est pas accrue. Elle est au mieux du même ordre de grandeur.

Une méthode pour accroître cette sensibilité est d'utiliser un intégrateur de signaux à très court temps d'échantillonnage, (boxcar intégrateur), qui permet de faire la moyenne sur un grand nombre d'observations.

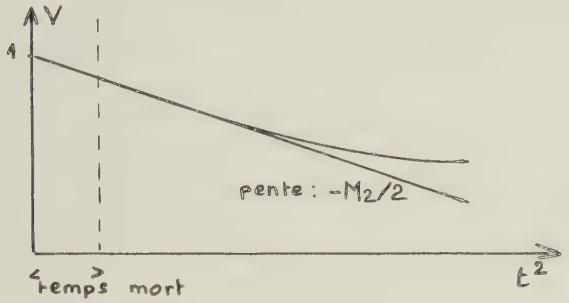
IV-6 - MESURE DU SECOND MOMENT PAR LES METHODES D'IMPULSION

Le signal de précession libre suivant une impulsion de 90°, qui est la transformée de FOURIER du spectre en régime permanent, peut être développé en un polynome de puissances croissantes du temps[8]

$$V(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} M_2(\omega) + \frac{t^4}{4!} M_4(\omega) + \ldots \qquad (4\text{-}16)$$

où V(t) est l'amplitude au temps t du signal de précession libre normalisé, $M_2(\omega)$ et $M_4(\omega)$ respectivement les second et quatrième moments du spectre en régime permanent.

Si l'on fait tendre t vers zéro, $V(t) \neq 1 - \frac{t^2}{2!} M_2(\omega)$



On porte l'amplitude en fonction de t^2, la pente à l'origine permet de mesurer M_2. Une autre méthode consiste à dériver deux fois le signal par rapport au temps.

$$\dot{V}(t) = -\frac{2t}{2} M_2(\omega) + \frac{4t^3}{4!} M_4(\omega) \qquad (4\text{-}17)$$

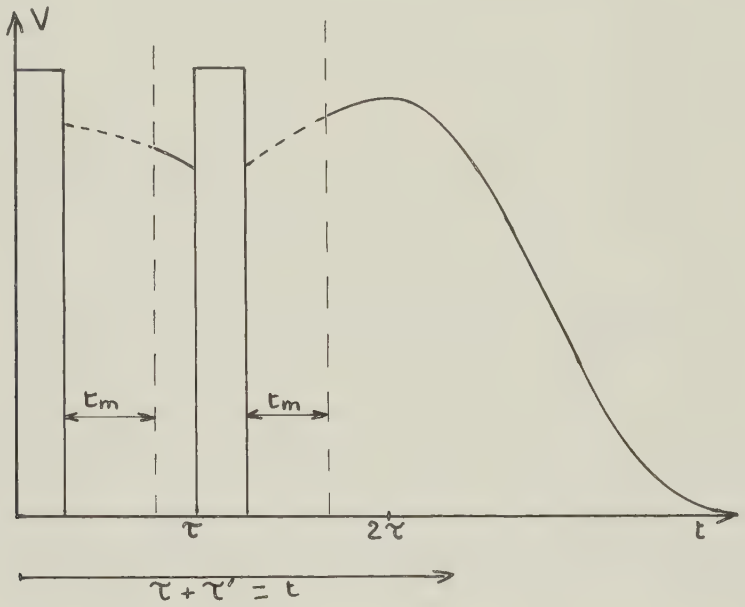
$$\ddot{V}(t) = - M_2(\omega) + \frac{t^2}{2} M_4(\omega) \qquad (4\text{-}18)$$

Il suffit d'observer l'amplitude de la dérivée seconde au voisinage de l'origine des temps. Ces deux méthodes se heurtent à une même difficulté. Ainsi que nous l'avons signalé au § précédent, il n'est pas possible d'observer le signal de précession libre à l'origine des temps à cause de l'inévitable temps de récupération du récepteur. Les extrapolations nécessaires sont peu précises. Comme le second moment et le quatrième moment sont sensibles aux ailes de la courbe d'absorption, ils sont déterminés principalement par la partie initiale du signal de précession libre, d'où l'importance de la mesure expérimentale de cette première partie.

POWLES et STRANGE[9] ont proposé une méthode basée sur la séquence $(90° - \tau - 90°_{90})$. Une première impulsion de 90° est suivie, au temps τ pendant la durée du signal de précession libre et juste après le temps de récupération, d'une deuxième impulsion de 90° déphasée de 90° par rapport à la première. Il

apparaît un écho centré sur le temps 2τ, appelé "solid echo", et dont ils ont calculé la forme donnée, pour des spins de même espèce, par :

$$V(\tau + \tau') = 1 - \frac{(\tau - \tau')^2}{2!} M_2(\omega) + \frac{(\tau - \tau')^4}{4!} M_4(\omega) - 6 \frac{\tau^2 \tau'^2}{4!} M_{4\varepsilon}(\omega) + \ldots \quad (4\text{-}19)$$



Le terme $M_{4\varepsilon}$ doit être considéré comme un terme de correction relativement petit ($M_{4\varepsilon} < M_4$). Le "solid echo" permet d'observer le maximum du signal, que l'on ne pouvait observer directement sur le signal de précession libre à cause du temps de récupération. Aussi on appelle quelquefois cette méthode, méthode de résolution du temps zéro. Une petite difficulté provient du terme de correction qui n'est pas toujours calculable facilement. Pour le garder petit, il faut conserver τ petit, d'où la nécessité d'un petit temps de récupération.

Le second moment mesuré par cette méthode est finalement aussi précis que par les méthodes dites de "large bande". Dans le cas des solides de T_1 très long, le signal en régime permanent est facilement saturé, même avec des champs H_1 très faibles, et la distorsion du spectre conduit à des mesures erronées. Cet inconvénient est contourné par les méthodes transitoires.

- BIBLIOGRAPHIE -

1) A. ABRAGAM, Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F., 1961 p. 122-123

2) E.L. HAHN, Phys. Rev. 80, 580 (1950)

3) H.Y. CARR, E.M. PURCELL, Phys. Rev. 94, 630 (1954)

4) A. CSAKI, Thèse n° 1352, Université de Genève (1963)

5) D.C. AILION, C.P. SLICHTER, Phys. Rev. 137, A235, (1965)

6) G.P. JONES, D.C. DOUGLASS, D.W. Mc CALL, Rev. Sci. Inst. 36, 1460 (1965)

7) S.R. HARTMANN, E.L. HAHN, Phys. Rev. 128, 2042 (1962)
D.C. LOOK, I.J. LOWE, J. Chem. Phys. 44, 2995 (1966)

8) A. ABRAGAM, idem, p 123-130

9) J.G. POWLES, J.H. STRANGE, Proc. Phys. Soc., 82, 6, (1963)

- Chapitre V -

LES THEORIES MOLECULAIRES DE LA RELAXATION SPIN-RESEAU DANS LES SOLIDES NON-CONDUCTEURS

V-1 - GENERALITES

La relaxation spin-réseau est un processus par lequel le système de spin échange de l'énergie avec le "réseau", processus qui tend à égaliser les températures des deux systèmes. Nous avons montré dans l'approximation des hautes températures (§ I-2), que l'approche de l'équilibre en l'absence de champ de radiofréquence, dans le cas de spins 1/2, est exponentielle et la constante de temps caractéristique du processus, T_1, est inversement proportionnelle à la probabilité de transition moyenne W due aux interactions avec le réseau et définie par l'équation (1-8). Nous admettrons la généralisation de ce résultat aux systèmes de spin > 1/2 et n'ayant pas obligatoirement des niveaux ZEEMAN équidistants.

$$T_1 = \frac{1}{2W} \qquad (5\text{-}1)$$

Les théories de la relaxation ont pour but d'expliciter le mécanisme qui produit ces transitions, et de calculer leur probabilité.

Si nous considérons d'abord un cristal diamagnétique dans lequel les molécules sont fixes, liées aux sites du réseau, le premier mécanisme de relaxation qui peut être envisagé est dû aux vibrations de réseau, par simple extension

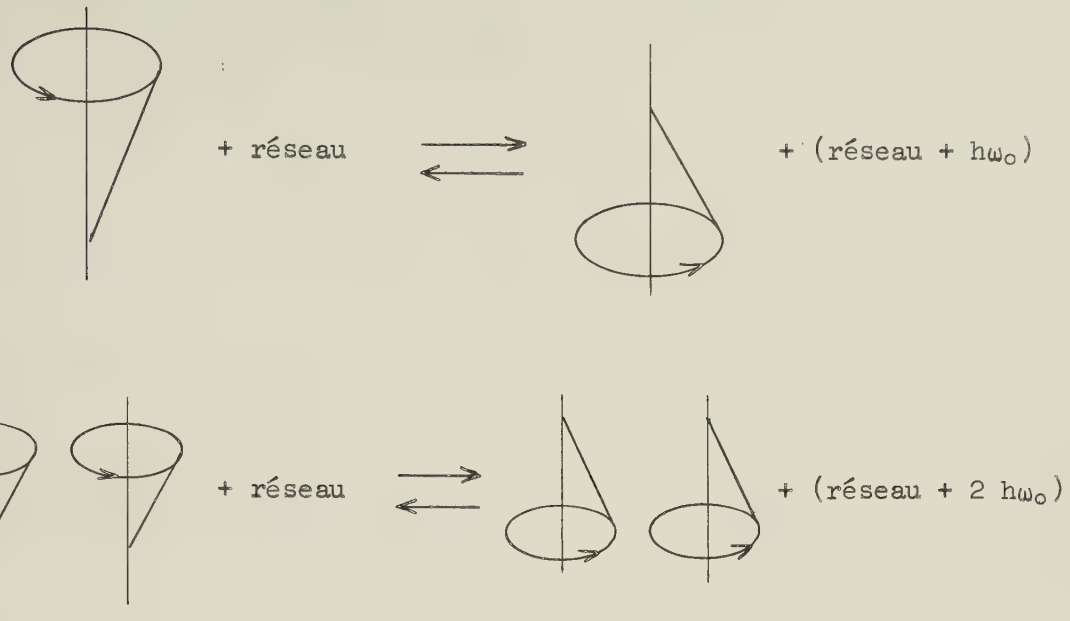
de la théorie de WALLER de la relaxation paramagnétique électronique. Cette théorie a été appliquée aux spins nucléaires, mais en raison de la petitesse de leur moment qui les fait résonner à basse fréquence, elle conduit à des temps de relaxation T_1 très supérieurs à ceux mesurés, principalement vers les basses températures. BLOEMBERGEN[1] a montré et vérifié expérimentalement que la relaxation se fait alors par l'intermédiaire des impuretés paramagnétiques dont les solides ne sont jamais totalement exempts. L'excès d'énergie emmagasiné par les spins nucléaires diffuse par effet Flip-Flop vers les spins électroniques (spin diffusion). Le temps de relaxation des impuretés paramagnétiques étant négligeable, le temps de relaxation nucléaire dépend principalement de la durée de diffusion de l'énergie vers les centres paramagnétiques, qui dépend elle-même en premier lieu de la concentration en ions paramagnétiques.

Bien que dans les solides tels que ceux que nous étudierons aux chapitres suivants, les mouvements moléculaires soient nombreux et responsables du processus principal de la relaxation, il ne faut pas perdre de vue l'existence de la relaxation par impuretés paramagnétiques qui peut se manifester comme effet secondaire dès que les temps de relaxation sont longs, et les températures basses. En particulier, l'oxygène adsorbé sur les cristallites peut perturber les mesures, ainsi que l'a montré TRAPPENIERS[2].

Si nous considérons maintenant un solide présentant des mouvements de molécules ou de groupes d'atomes tels que ceux décrits au chapitre III, BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND[3], (B.P.P.), ont montré que le mouvement thermique est la source d'un mécanisme puissant de relaxation.

L'interaction dipolaire entre les spins nucléaires entrainés dans le mouvement thermique des atomes est une fonction du temps par l'intermédiaire des coordonnées r, θ, ψ des équations (2-3) à (2-9). Pour que le système de spins échange de l'énergie avec le réseau, cela suppose qu'une transition soit possible à l'intérieur du système de spins au cours de laquelle son énergie est modifiée ($\Delta m \neq 0$), et que le réseau puisse absorber le photon émis, c'est-à-dire que la densité spectrale d'agitation thermique du réseau à la fréquence correspondant au photon émis ne soit pas nulle.

Nous avons vu au § II-2 que les termes A et B de l'équation (2-3) ne changent pas le nombre quantique magnétique, $\Delta m = 0$, et que par conséquent l'énergie du système de spins demeure constante. A et B n'induisent pas de relaxation. Par contre, les termes C et D qui changent l'énergie du système, $\Delta m = \pm 1$, en mettant en jeu un photon de fréquence ω_o, et E, F qui agissent de même mais avec des photons $2\omega_o$, devront être pris en considération. On peut schématiser les mécanismes correspondants de relaxation comme suit :



Le calcul des probabilités de transition peut se faire par une méthode de perturbation dépendante du temps.

V-2 - TRAITEMENT SEMI-QUANTIQUE DE LA RELAXATION PAR INTERACTION DIPOLAIRE -

Les spins nucléaires sont véhiculés par les atomes et leur état quantique ne modifie pratiquement pas le mouvement de ceux-ci (approximation des hautes températures), de sorte que les parties opérateur de spin et fonction d'espace de l'hamiltonien dipolaire sont totalement indépendantes. On écrit donc celui-ci sous la forme :

$$\mathcal{H}_d = \sum_q F^{(q)} A^{(q)} \qquad (5\text{-}2)$$

où les $F^{(q)}$ sont les fonctions d'espace et $A^{(q)}$ les opérateurs de spin. D'après (2-3), il y a trois fonctions d'espace :

$$F^{(0)} = (1 - 3\cos^2\theta) / r^3 \qquad (5\text{-}3)$$
$$F^{(1)} = \sin\theta \cos\theta \, e^{i\varphi}/r^3 \qquad (5\text{-}4)$$
$$F^{(2)} = \sin^2\theta \, e^{2i\varphi}/r^3 \qquad (5\text{-}5)$$

On suppose que les fonctions d'espace sont des fonctions aléatoires stationnaires, pour lesquelles la fonction d'auto-corrélation $G^{(q)}$, définie par :

$$G^{(q)}(t + \tau) = \overline{F^{(q)}(t) \cdot F^{*(q)}(t + \tau)} \qquad (5\text{-}6)$$

est indépendante de l'instant et peut se mettre sous la forme :

$$G^{(q)}(\tau) = \overline{|F^{(q)}|^2} \cdot \phi^{(q)}(\tau) \qquad (5\text{-}7)$$

$\overline{|F^{(q)}|^2}$ n'est plus une moyenne dans le temps, mais une moyenne sur le mouvement, plus facile à calculer.

$\phi^{(q)}(\tau)$ est une fonction qui décroît de 1 à 0 quand τ varie de 0 à l'infini.

Le théorème de WIENER-KHINTCHINE[4] nous apprend que la fonction de corrélation et la densité spectrale sont les transformées de FOURIER l'une de l'autre. La densité spectrale $J^{(q)}(\omega)$ de la fonction $F^{(q)}$ à la fréquence ω est donc donnée par :

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G^{(q)}(\tau) \cdot e^{-i\omega\tau} \, d\tau \qquad (5\text{-}8)$$

qui s'écrit, en tenant compte de (5-7)

$$J^{(q)}(\omega) = \overline{|F^{(q)}|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^{(q)}(\tau) \cdot e^{-i\omega\tau} \, d\tau \qquad (5\text{-}9)$$

On démontre alors (ABRAGAM, p. 275-276) que dans le cas particulier où la perturbation a la forme (5-2), les probabilités de transitions sont :

$$W_{\alpha\beta} = J(\omega_{\alpha\beta}) \cdot |\langle \alpha | A | \beta \rangle|^2 \qquad (5\text{-}10)$$

L'opérateur $A^{(0)}$ n'ayant que des termes diagonaux non nuls, il ne change pas l'énergie du système et n'intervient pas dans la relaxation. L'opérateur $A^{(1)}$ modifie le nombre quantique magnétique de $\Delta m = \pm 1$, d'où pour ce terme $\omega_{\alpha\beta} = \omega_o$. Par contre $A^{(2)}$ modifie le nombre quantique de $\Delta m = \pm 2$, et il lui correspond une fréquence $\omega_{\alpha\beta} = 2\,\omega_o$.

Le calcul des $|\langle \alpha | A | \beta \rangle|^2$ se fait de manière identique à celui conduit au § II-2, et on obtient finalement :

$$W = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I (I + 1) \left[J^{(1)}(\omega_o) + J^{(2)}(2\omega_o)\right] \qquad (5\text{-}11)$$

et

$$T_1^{-1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I (I + 1) \left[J^{(1)}(\omega_o) + J^{(2)}(2\omega_o)\right] \qquad (5\text{-}12)$$

Si chaque spin i est en interaction avec plusieurs spins j de même nature, le résultat devient :

$$T_1^{-1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{N} \sum_{i \neq j} \left[J_{ij}^{(1)}(\omega_o) + J_{ij}^{(2)}(2\omega_o) \right] \qquad (5\text{-}13)$$

où N est le nombre de spins.

Lorsque tous les spins sont identiques, N disparait avec la sommation sur i.

V-3 - CAS D'UNE REORIENTATION ISOTROPE -

Pour calculer le spectre de FOURIER des fonctions d'espace, B.P.P.[3] font deux hypothèses :

a) sur la forme de la fonction de corrélation, que l'on écrit :

$$G^{(q)}(\tau) = \overline{|F^{(q)}|^2} \cdot e^{-|\tau|/\tau_c} \qquad (5\text{-}14)$$

τ_c est le temps de corrélation,

b) τ_c est le même pour les trois fonctions d'espace $F^{(0)}$, $F^{(1)}$ et $F^{(2)}$.

On peut alors calculer les densités spectrales en portant (5-14) dans (5-9)

$$J^{(q)}(\omega) = \overline{|F^{(q)}|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|\tau|/\tau_c} \cdot e^{-i\omega\tau} \, d\tau \qquad (5\text{-}15)$$

On obtient par intégration :

$$J^{(q)}(\omega) = \overline{|F^{(q)}|^2} \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \qquad (5\text{-}16)$$

La figure (V-1) montre la fonction de densité spectrale normalisée, décrite par (5-16), pour différentes valeurs de τ_c. $J(\omega_o)$ passe par un maximum pour la courbe (b).

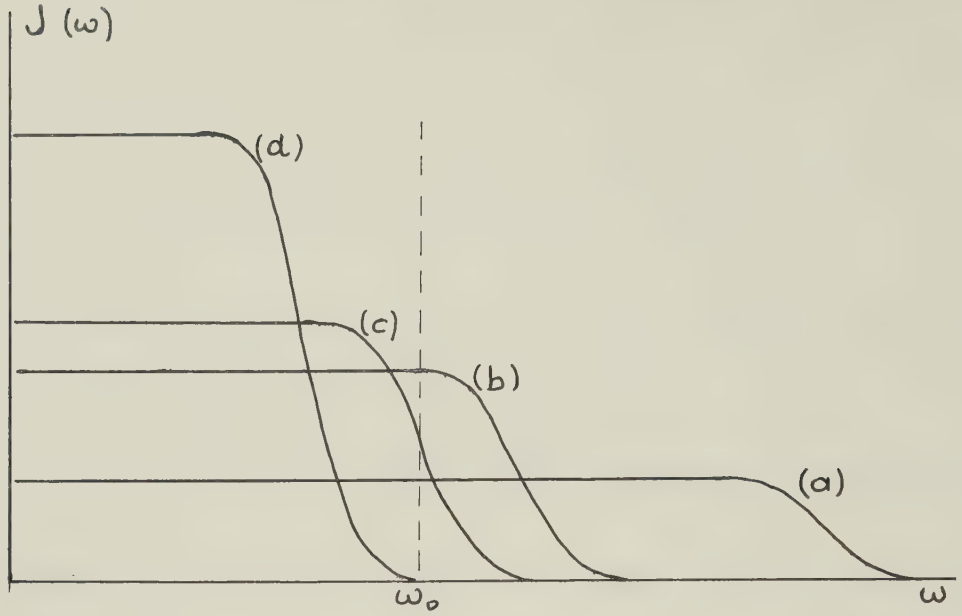


Figure V-1 - Variation de la densité spectrale $J(\omega)$ normalisée (l'aire sous la courbe est constante) pour différentes valeurs de τ_c. Le temps de corrélation τ_c croît progressivement de la courbe (a) à la courbe (d). $J(\omega_o)$ passe par un maximum pour la courbe (b).

Si on se limite au calcul de la contribution intramoléculaire à la relaxation, on peut considérer la molécule comme rigide, et les distances internucléaires comme fixes. Dans l'hypothèse d'une réorientation isotrope, on peut calculer les moyennes $\overline{|F^{(q)}|^2}$, et on obtient :

$$\overline{|F^{(0)}|^2} = 4/(5\ r^6)$$

$$\overline{|F^{(1)}|^2} = 2/(15\ r^6) \qquad (5\text{-}17)$$

$$\overline{|F^{(2)}|^2} = 8/(15\ r^6)$$

et on obtient pour le temps de relaxation intramoléculaire d'une molécule contenant deux spins identiques :

$$(T_1)^{-1} = \frac{2}{5}\frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6}\left[\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_o^2\tau_c^2}\right] \qquad (5\text{-}18)$$

Il reste à discuter les hypothèses a) et b). La forme exponentielle de la fonction de corrélation vient de ce qu'elle est une solution possible, et commode, de l'équation régissant la réorientation isotrope d'une sphère dans un milieu

visqueux (modèle de STOKES). Elle a été employée par DEBYE[6] dans sa théorie de la dispersion diélectrique. Dans l'hypothèse d'une réorientation isotrope, on peut montrer que le temps de corrélation τ_c est bien le même pour les trois fonctions d'espace $F^{(0)} = r^{-3}\, Y_2^{(0)}(\theta,\psi)$, $F^{(1)} = r^{-3}\, Y_2^{(1)}(\theta,\psi)$, $F^{(2)} = r^{-3}\, Y_2^{(2)}(\theta,\psi)$, car ces trois fonctions sont des harmoniques sphériques du même ordre 2 en θ. Par contre τ_c diffère du temps de corrélation τ_D de la relaxation diélectrique, qui fait intervenir la fonction $\cos\theta = Y_1^{(0)}(\theta,\psi)$, harmonique sphérique du premier ordre en θ. Pour un mouvement isotrope, et en supposant que moment dipolaire permanent et vecteur internucléaire sont parallèles, on aurait

$$\tau_D = 3\,\tau_c$$

Nous avons vu au § III-4 qu'il est plus correct de décrire la réorientation à l'état solide par des sauts successifs dans des puits de potentiel d'orientation définie. Malheureusement, l'étude détaillée d'un tel modèle conduirait à un calcul de fonctions de corrélation inextricable. La formule (5-8) est une approximation en général suffisante. Bien entendu, le calcul de la relaxation intermoléculaire, même dans le cas simple d'une réorientation isotrope, est extrêmement complexe et de peu de signification, vu le caractère simpliste du modèle.

V-4 - REORIENTATION AUTOUR D'UN AXE -

Dans le cas de la réorientation de 3 spins 1/2 équivalents autour d'un axe, un calcul détaillé des fonctions de corrélation[7] conduit, si l'on tient compte des cross-corrélations entre les paires H-H, à prévoir une relaxation spin-réseau décrite par plusieurs exponentielles. Toutefois, l'écart à une seule exponentielle reste très faible, et diminue si l'on augmente la complexité du système (4 spins et plus), et si l'on tient compte de la relaxation intermoléculaire. Dans la quasi totalité des cas, la description de la relaxation par une seule exponentielle est suffisante, et pour un système de trois spins se réorientant autour d'un axe perpendiculaire à son plan, on obtient[8] :

$$(T_1)^{-1} = \frac{3}{5}\,\frac{\gamma^4 \hbar^2\, I(I+1)}{b^6}\left(\frac{\tau'_c}{1+\omega_o^2\,\tau'^2_c} + \frac{4\tau'_c}{1+4\,\omega_c^2\,\tau'^2_c}\right) \qquad (5\text{-}19)$$

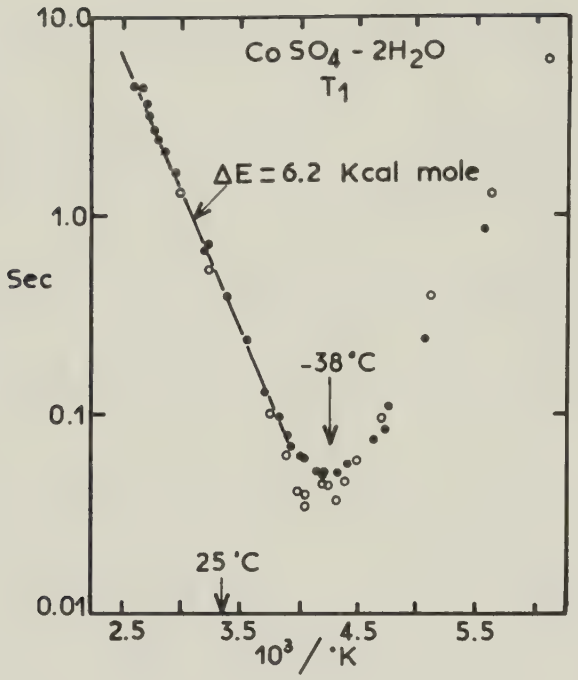


Fig V-2 : T_1 expérimental dans le gypse, d'après HOLCOMB et PEDERSEN[9], pour deux orientations du monocristal

- o $H_o \perp$ plan ab
- • H_o // axe b

où b est le côté du triangle, et $\tau'_c = (2/3)\tau_c$;

τ_c temps moyen entre deux sauts.

HOLCOMB et PEDERSEN[9] ont montré que, dans un cas particulier, la relaxation spin-réseau est largement plus sensible au mouvement des molécules que le spectre d'absorption en onde continue. Il s'agit de la réorientation par sauts de 180° des molécules d'eau d'hydratation dans le gypse. Le vecteur interprotonique intramoléculaire étant perpendiculaire à l'axe du mouvement, il n'y a pas dans ce cas de modification du second moment intramoléculaire (§ III-2-1). Même en tenant compte des interactions entre les deux molécules les plus proches, le spectre est très peu modifié, ainsi que le montre la figure 5 du chapitre II. Cette modification est trop faible pour être expérimentalement décelable. Le temps de relaxation spin-réseau T_1 montre par contre un minimum accusé (fig. V-2), qui n'est pratiquement pas sensible à l'orientation du cristal, ce qui indique clairement son origine intermoléculaire. Le calcul de la relaxation inter-paires conduit à une valeur du minimum en bon accord avec l'expérience, et la pente des parties linéaires de T_1 (en coordonnées semi-logarithmiques, fig. V-2) de part et d'autre du minimum conduit à une enthalpie d'activation pour cette réorientation de $6,2 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}.

V-5 - RELAXATION PAR DIFFUSION -

TORREY[10] a calculé la relaxation spin-réseau dans le cas où une molécule ponctuelle a une probabilité par unité de temps $1/\tau_d$ de sauter à l'emplacement d'un plus proche voisin. Le calcul exact des densités spectrales, au moyen de la théorie de la marche au hasard[11] appliquée à des sauts aléatoires sur les sites discrets des plus proches voisins d'un réseau cubique faces centrées n'est possible que dans l'approximation d'un mouvement lent : $\omega_o \tau_d >> 1$, c'est-à-dire pour l'asymptote à basse température. TORREY obtient dans ce cas :

$$J^{(1)}(\omega_o) = \frac{98,245}{b^6} \cdot \frac{8c}{15\ \omega_o^2\ \tau_d} \qquad (5\text{-}20)$$

où b est le côté de la maille élémentaire et c le nombre de spins résonnants par molécule. Par ailleurs :

$$J^{(2)}(\omega_o) = 4\ J^{(1)}(\omega_o) \qquad (5\text{-}21)$$

Mais TORREY a montré que le modèle de diffusion isotrope pour lequel la distance de saut élémentaire ℓ est toujours égale à la distance du plus proche voisin constitue une excellente approximation du modèle précédent, puisque les asymptotes basse température, qui sont les plus sensibles aux aspects microscopiques du phénomène[12], s'accordent à 0,6 pour cent.

De plus, les calculs sont alors possibles dans tout le domaine de $\omega_o \tau_d$. Les densités spectrales sont alors données par :

$$J^{(1)}(\omega_o) = \frac{8\pi\, n\, \tau_d}{15\, k^3\, \ell^3}\; G\left(k, \frac{1}{2}\omega_o\, \tau_d\right) \qquad (5\text{-}22)$$

et

$$J^{(2)}(\omega_o) = 4\, J^{(1)}(\omega_o)$$

où n est le nombre de spins résonnants par unité de volume

$$n = c\, n_o\, b^{-3} \qquad (5\text{-}23)$$

n_o nombre de sites par maille

ℓ la distance du plus proche voisin

k est une constante du réseau donnée par

$$k^3 = \frac{4\pi}{3}\,\frac{n}{c\ell^3} \Big/ \sum_k r_k^{-6} \qquad (5\text{-}24)$$

et où la fonction G(k, y) est définie par

$$G(k, y) = \int_0^\infty \left[J_{3/2}\,(kx)\right]^2 \frac{1 - \sin x/x}{(1 - \sin x/x)^2 + y^2} \cdot \frac{dx}{x} \qquad (5\text{-}25)$$

Il ne faut pas confondre $J_{3/2}$, la fonction de BESSEL d'ordre 3/2, avec les densités spectrales $J^{(1)}$ et $J^{(2)}$.

Le temps de relaxation T_1 est finalement donné, en portant les équations (5-21 à 25) dans (5-13) par :

$$(T_1)^{-1} = \frac{8\pi}{5}\,\gamma^4\,\hbar^2\, I\,(I+1)\,\frac{n}{k^3\,\ell^3\,\omega_o}\,\Phi(k, y) \qquad (5\text{-}26)$$

où
$$y = \frac{1}{2}\,\omega_o\,\tau_d \qquad (5\text{-}27)$$

et $$\Phi(k, y) = y\, G(k, y) + 4\, y\, G(k, 2y) \qquad (5\text{-}28)$$

TORREY a calculé les fonctions $G(k, y)$ et $\Phi(k, y)$ ainsi que la constante k pour les réseaux cubique centré et cubique faces centrées[(a)].

V-6 - RELAXATION DANS LE REFERENTIEL TOURNANT -

En présence d'un champ de radiofréquence H_1 suffisamment grand devant le champ local d'interaction dipolaire : ($H_1 >> H_{loc}$, où H_{loc} est défini par l'équation (4-10)), le temps de relaxation dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$ se calcule par une méthode de perturbation calquée exactement sur celle de B.P.P. décrite aux § V-1 et V-2[13]. L'hamiltonien représentatif du système est au préalable transformé dans le référentiel tournant. Il n'est plus possible d'ignorer les termes en $A^{(0)}$, (termes A et B de l'équation 2-3), qui interviennent par leur densité spectrale à la fréquence $2\omega_1$, où $\omega_1 = -\gamma H_1$. On obtient finalement, pour des spins de même nature :

$$(T_{1\rho})^{-1} = \frac{3}{4} \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{N} \sum_{i \neq j} \left[\frac{1}{2} J_{ij}^{(0)}(2\omega_1) + 5\, J_{ij}^{(1)}(\omega_0) + \frac{1}{2} J_{ij}^{(2)}(2\omega_0) \right] \qquad (5\text{-}29)$$

où $J^{(0)}(\omega)$ est défini par (5-9) et (5-3).

Cas d'une réorientation isotrope.

En portant dans la formule (5-29) les densités spectrales pour un tel mouvement, données par (5-16) et (5-17) on obtient pour une molécule contenant deux spins identiques :

$$(T_{1\rho})^{-1} = \frac{1}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[3 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} + 5 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + 2 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \qquad (5\text{-}30)$$

(a) On aura soin pour les valeurs numériques, de se reporter à la publication de 1963, la fonction Ψ qui apparaissait dans les précédentes publications étant définie par :

$$\Psi = y\, G(k, y) + 2y\, G(k, 2y)$$

et non par (5-28), en raison d'un facteur $\frac{1}{2}$ qui apparait par erreur devant $J^{(2)}(2\omega)$ dans la publication originale de B.P.P.

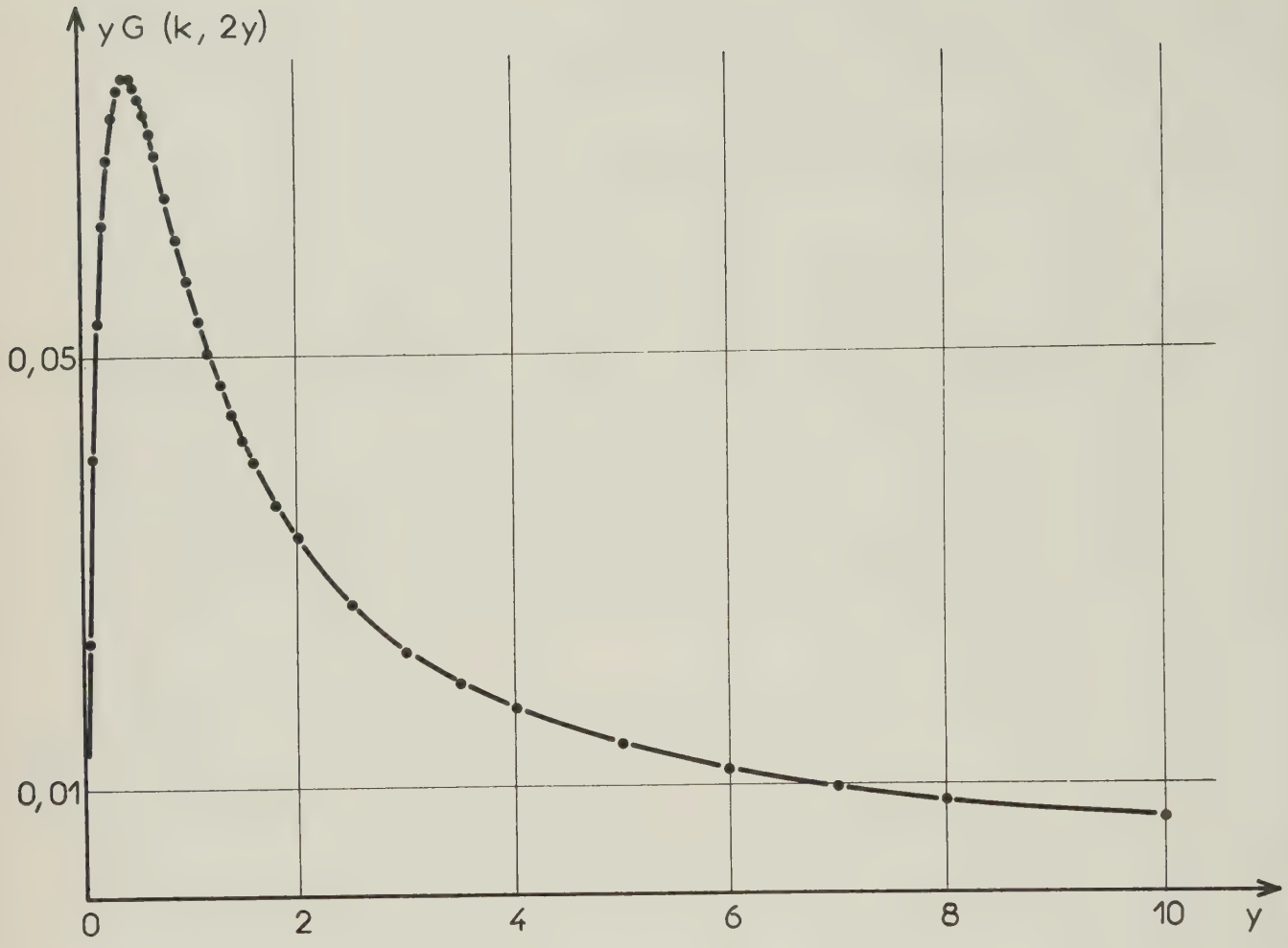


Fig V-3 : La fonction y G(k, 2y) pour un réseau cubique centré.

La comparaison des formules (5-18) et (5-30) est instructive. T_1 présente un minimum lorsque $\omega_o \tau_c = 0,616$, et $T_{1\rho}$ lorsque $\omega_1 \tau_c = 0,5$. Comme les champs H_o et H_1 sont en général de l'ordre de 10^4 et 10^1 gauss respectivement, le minimum de $T_{1\rho}$ a lieu lorsque la fréquence du mouvement est environ 10^3 fois plus faible que celle correspondant au minimum de T_1.

Cas de la diffusion.

L'extension de la théorie de TORREY à la relaxation dans le référentiel tournant est immédiate, sachant[10] que

$$J^{(0)}(\omega) = 6\, J^{(1)}(\omega) \qquad (5\text{-}31)$$

En portant les équations (5-21), (5-22) et (5-31) dans (5-29), on obtient :

$$(T_{1\rho})^{-1} = \frac{4\pi}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{n}{k^3 \ell^3 \omega_1} y_1 \left[3G(k, 2y_1) + 5G(k, y_o) + 2G(k, 2y_o)\right] \qquad (5\text{-}32)$$

où $y_1 = \frac{1}{2} \omega_1 \tau_d$.

Il est aisé de voir que $(\tau_{1\rho})^{-1}$ passe par un maximum au voisinage duquel seul le terme $y_1\, G(k, 2y_1)$ est important et les deux autres termes négligeables. Pour un réseau cubique centré tel que celui qui sera étudié au chapitre VII,

$$\ell = \frac{\sqrt{3}}{2} b \qquad n_o = 2 \qquad k = 0,763$$

et la formule se simplifie en :

$$(T_{1\rho})^{-1} = \frac{64\pi}{5\sqrt{3}} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{c}{k^3 b^6 \omega_1} y_1\, G(k, 2y_1) \qquad (5\text{-}33)$$

La fonction $y\, G(k, 2y)$ calculée à partir des tables de TORREY[10] pour un tel réseau est représentée par la figure (V-3). Son maximum intervient pour $y_1 = 0,43$ et $y_1\, G(k, 2y_1) = 0,076$.

Cas de la relaxation en bas-champ H_1.

La méthode des perturbations dérivée de B.P.P. et appliquée ci-dessus au calcul de $T_{1\rho}$ est encore valable lorsque $H_1 \lesssim H_{loc}$ à condition que $\tau_c << T_{2R.L}$, où $T_{2R.L}$ est le T_2 (eq. 3-5) du réseau rigide (collisions faibles). Mais la relaxation en bas champ due à un mouvement lent : $H_1 \lesssim H_{loc}$ et $\tau_c > T_{2R.L}$ ne peut plus être expliquée au moyen de la théorie de B.P.P. Ce cas a été traité par SLICHTER et AILION[14] en employant une théorie des collisions fortes. Etant donné qu'au cours de nos mesures décrites dans les chapitres suivants, nous avons toujours respecté la condition $H_1 >> H_{loc}$, nous ne décrirons par cette théorie.

Les études de mouvements moléculaires ou atomiques lents par la relaxation dansle référentiel tournant ayant connu un développement récent et rapide, il n'existe pas encore de mise au point sur ce sujet. Aussi avons-nous jugé utile de dresser dans l'annexe 2 la liste de ces études s'appliquant à des solides non-métalliques, en indiquant brièvement le type de mouvement étudié.

- BIBLIOGRAPHIE -

1) N. BLOEMBERGEN, Physica, 15, 386, (1949)

2) N.J. TRAPPENIERS, C.J. GERRITSMA, P.H. OOSTING, Physica, 30, 997, (1964)

3) N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND, Phys. Rev., 73, 679, (1948)

4) Voir par exemple : M.C. WANG, G.E. UHLENBECK, Rev. Modern. Phys., 17, 323, (1945)

5) N. BLOEMBERGEN, Nuclear Magnetic Relaxation, W.A. Benjamin inc, (1961), p. 85-86.

6) P. DEBYE, Polar Molecules, Dover Pub, (1945), Chapitre V

7) L.K. RUNNELS, Phys. Rev. 134, A28, (1964)
R.L. HILT, P.S. HUBBARD, Phys. Rev. 134, A392,(1964)
M.F. BAUD, P.S. HUBBARD, Phys. Rev. 170, 384, (1968)

8) Y. YUKITOSHI, H. SUGA, S. SEKI, J. ITOH, J. Phys. Soc. Japan. 12, 506, (1957)

9) D.F. HOLCOMB, B. PEDERSEN, J. Chem. Phys., 36, 3270, (1962)

10) H.C. TORREY, Phys. Rev., 92, 962, (1953), 96, 690, (1954),
H.A. RESING, H.C. TORREY, Phys. Rev., 131, 1102, (1963)

11) Voir par exemple : S. CHANDRASEKHAR, Rev. Modern. Phys., 15, 1, (1943)

12) A. ABRAGAM, les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F., 1961, pp. 457-459

13) D.C. LOOK, I.J. LOWE, J. Chem. Phys., 44, 2995, (1966)

14) C.P. SLICHTER, D. AILION; Phys. Rev., 135, A1099, (1964)

APPLICATION DE LA R.M.N. A L'ETUDE
DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS
QUELQUES SOLIDES ISOLANTS

- Chapitre VI -

ETUDE DES MOUVEMENTS DANS LE PROPIONATE DE BARYUM - DICALCIUM

VI-1 - INTRODUCTION

La structure cristalline du propionate double de baryum et calcium $Ba\,Ca_2\,(C_3\,H_5\,O_2)_6$ a été déterminée indépendamment par NITTA et WATANABE[1] et par HARRIS et BIEFELD[2]. Selon leurs résultats, ce sel cristallise dans un système cubique et, afin de satisfaire aux propriétés de symétrie de son groupe spatial $Fd3m$, il est nécessaire de placer les ions propionates le long des axes binaires. En supposant que ces axes passent par la liaison C_α - C(carboxylique), et en tenant compte de la tétrahédricité des liaisons du C_α qui rejette le groupement méthyle en dehors de l'axe de symétrie, les auteurs ont été amenés à supposer, soit une réorientation du groupement éthyle, soit un désordre orientationnel statistique pour rétablir la symétrie.

Une étude calorimétrique due à SEKI et Coll[3] qui met en évidence l'existence d'un changement de phase complexe à l'état solide vers - 8° C, semble venir appuyer l'hypothèse du modèle dynamique. Les auteurs supposent, en effet, que la transition est liée à une modification du mouvement des groupements éthyles qui diminuerait la symétrie du cristal.

Nous avons effectué l'étude par R.M.N. "large bande" des protons de ce sel, dans le domaine de température allant de 100 à 330° K, afin de confirmer l'existence et déterminer la nature des mouvements de l'ion propionate et de vérifier si le changement de phase à - 8° C est bien lié à une modification de ces mouvements ainsi que le suppose SEKI.

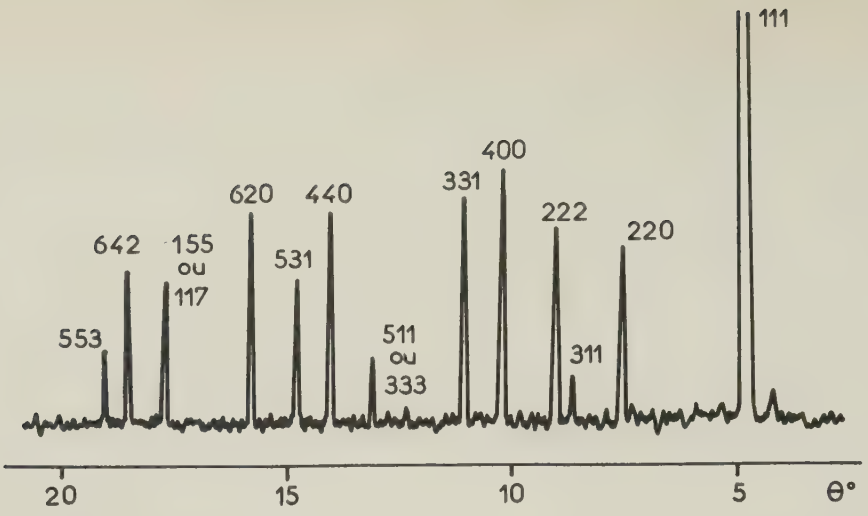


Fig VI-1 : Difractogramme du Ba Ca_2 $(C_3\ H_5\ O_2)_6$ (rayonnement Cu - Kα).

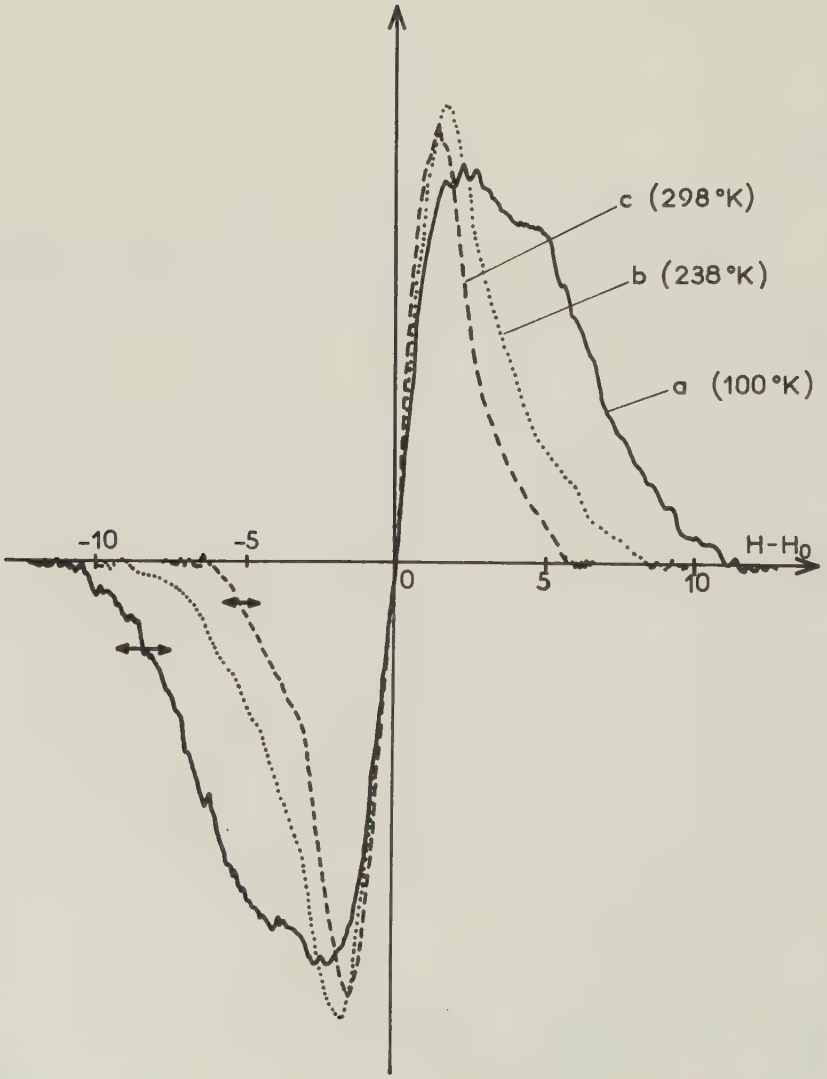


Fig VI-2 : Dérivées d'absorption à diverses températures (l'amplitude portée en ordonnée est arbitraire pour chacun des spectres).

VI-2 - ETUDE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

a) Préparation de l'échantillon

On dissout, en proportions stoechiométriques, du carbonate de calcium et de la baryte hydratée dans une solution aqueuse d'acide propionique (préalablement distillé). Le sel précipité par évaporation lente à 40° C de cette solution est recristallisé dans l'eau. On obtient des octaèdres incolores. Une étude de la diffractions des rayons X sur une poudre polycristalline montre que ce composé cristallise dans le système c.f.c. avec a = 18,2 Å, et l'absence de réflections telles que (200) et (h k 0) avec $\frac{1}{2}$ (h + k) impair, caractéristique du groupe spatial, permet d'identifier le cristal sans ambiguité (fig. VI-1). La densité calculée de 1,44 g/cm^3 est faible pour un sel contenant des atomes lourds.

b) Résultats expérimentaux

En ce qui concerne les spectres à température inférieure à la température de transition, et pour éviter tout phénomène de piégeage d'une forme dans l'autre, nous opérons de la façon suivante : l'échantillon, pulvérisé, est placé dans un tube de silice. Après avoir séjourné quelque temps à la chambre froide (- 20° C), il est amené progressivement à la température de l'azote liquide (en une heure environ).

Les spectres sont alors enregistrés à température croissante.

La figure VI-2 montre quelques dérivées des courbes d'absorption : (a) à 100° K, (b) à 238° K, (c) à température ambiante. A partir de tels spectres, on a obtenu la variation du second moment en fonction de la température représentée figure VI-3.

A la plus basse température d'étude, 100° K, on n'atteint pas de palier et le second moment est de 11 gauss^2. Après une décroissance lente, suivie d'un saut brusque entre 260 et 265° K, que l'on associe à la zone de transition calorimétrique qui débute à 265° K, on atteint la valeur 2,95 gauss^2 qui demeure inchangée jusqu'à la plus haute température d'étude : 330° K.

Nous n'avons pas représenté de variation de la largeur de raie, celle-ci étant malaisée à définir étant donné la modification de la forme de la raie avec la température (figure VI-2).

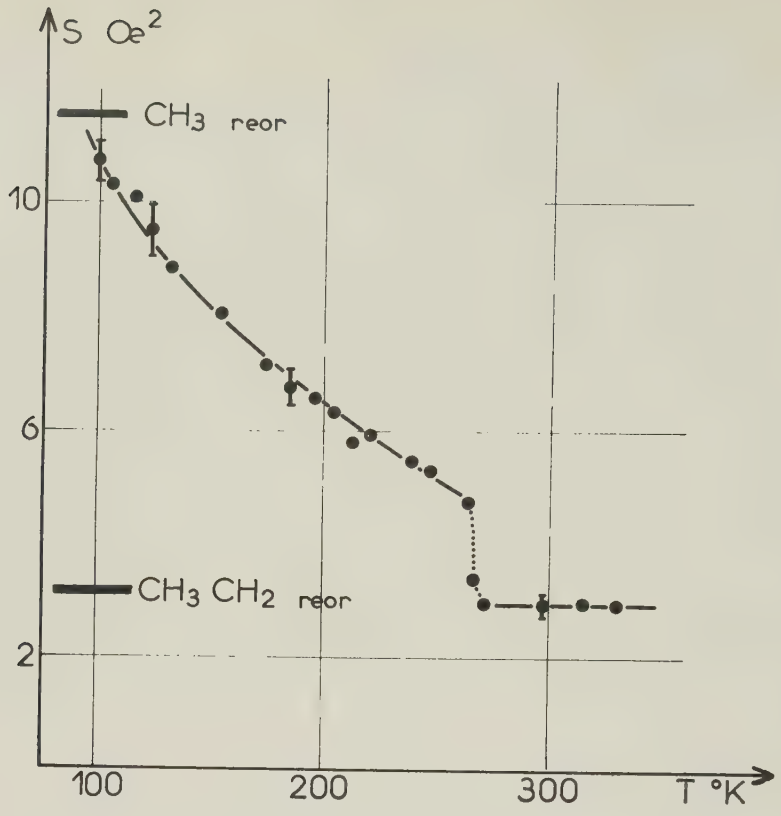


Fig VI-3 : Le second moment du Ba Ca_2 $(C_3 H_5 O_2)_6$ en fonction de la température.

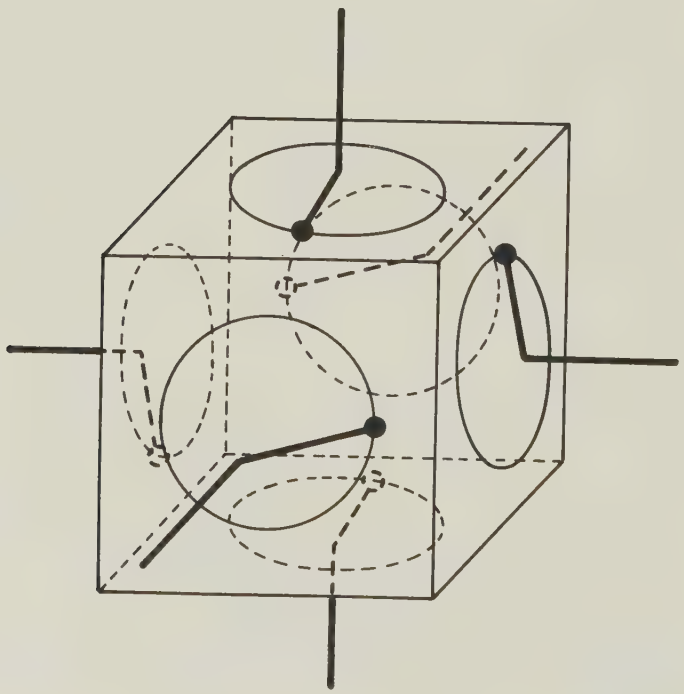


Fig VI-4 : Schéma illustrant la disposition relative des six groupes propionates d'une même lacune octaédrique.

VI-3 - CALCUL DU SECOND-MOMENT

a) Généralités

Nous interprétons la raie de résonance comme si les seuls spins nucléaires existant dans $Ba\,Ca_2\,(C_3\,H_5\,O_2)_6$ étaient ceux des protons. En réalité, il existe aussi une abondance naturelle de 17 % en Ba^{135} et Ba^{137}, de faible moment magnétique et de spin 3/2, dont nous négligeons l'interaction. Le second moment de la raie de R.M.N. n'est donc sensible qu'aux mouvements des groupes méthyle et méthylène de l'ion propionate.

Nous rappelons que le second moment théorique S que l'on calcule à l'aide de la formule de VAN VLECK peut s'écrire sous une forme (équation 2-30) qui fait apparaître une contribution intramoléculaire S_1 et une contribution intermoléculaire S_2. En toute rigueur, le terme S_2 contient l'interaction entre les noyaux résonnants de la molécule et tous les autres spins nucléaires du cristal. Comme cette interaction décroît en $1/r^6$, on ne fait le calcul rigoureux que pour les plus proches voisins, de distance $r_{jk} < M$, (M rayon de coupure), et l'on remplace la somme des autres interactions par une intégrale que l'on sait être égale, pour des protons, à[4] :

$$S_2^{term} = 358{,}1 \times 4\pi\, N_p\, (3\, M^3\, V)^{-1} \qquad (6\text{-}1)$$

où M, le rayon de coupure, est exprimé en Angström

V, le volume de la maille, en $(\text{Angström})^3$

N_p le nombre de protons dans la maille.

La contribution S_1 correspond ici aux interactions des différents protons d'un ion propionate et S_2 aux interactions de cet ion avec son environnement, c'est-à-dire avec les autres ions propionates.

Après avoir déterminé le second moment du réseau rigide, nous allons envisager les différents types de mouvements qui peuvent affecter le second-moment.

b) Second-moment du réseau rigide

La calcul de $S_{1\,rig}$ a été effectué en supposant le groupement éthyle dans la conformation alternée et en attribuant aux longueurs de liaison et aux angles de valence les valeurs classiques : $r_{CH} = 1{,}09$ Å, $r_{C-C} = 1{,}54$ Å, $\widehat{HCH}$ ou $\widehat{C-C-H} = 109° 28'$. On obtient une valeur de $S_{1\,rig} = 20{,}78$ gauss^2 dont seulement une faible partie, 2,76 gauss^2, provient de l'interaction méthyle-méthylène. En conséquence, et nous l'avons vérifié, le second-moment dépend très peu de la conformation du groupement éthyle. La différence est de 0,36 gauss^2 entre les extrema qui

correspondent aux conformations éclipsées (eclipsed) et alternées (staggered).

La contribution $S_{2\ rig}$ est difficile à évaluer. On ne connait ni la structure à basse température dont on sait qu'elle est nettement plus dense que celle à température ambiante, ni la disposition des ions propionates dans cette structure. Le calcul de la contribution $S_{2\ rig}$ dans la structure cubique telle qu'elle se présente à température ambiante, permet toutefois d'atteindre la limite inférieure de S_{2rig}. Nous avons placé les ions propionates, supposés dans la conformation alternée, de telle façon que l'ensemble constitué par six ions situés sur trois axes A_2 perpendiculaires, et remplissant une lacune octaédrique du réseau baryum, ait un centre de symétrie (fig. VI-4), les autres lacunes se déduisant par simple translation. On a effectué le calcul des distances interprotoniques entre un ion propionate et 9 de ses plus proches voisins ; les cinq appartenant à la même lacune et quatre appartenant à deux lacunes adjacentes. L'application de la formule (2-30) conduit à une valeur de $S_{2\ rig}^{tronquée} = 4{,}55\ gauss^2$. L'interaction avec les autres ions plus lointains a été calculée à l'aide de la formule (6-1) pour la contribution terminale. Nous avons pris M, rayon de coupure, égal à 6 Å. Nous avons obtenu $S_2^{term} = 0{,}28\ gauss^2$ soit une contribution intermoléculaire pour le réseau rigide $S_{2\ rig} = 4{,}83\ gauss^2$ à 300° K. Si l'on corrige ce terme pour tenir compte de la contraction thermique (que l'on suppose du même ordre de grandeur que dans l'acétate de potassium) et du changement de volume à la transition, on obtient $S_{2\ rig} = 5{,}60\ gauss^2$ à 100° K.

Cette valeur est un peu plus faible que la valeur correspondante qui a été obtenue pour les paraffines, $7{,}8\ gauss^2$ (5) et comparable à celle relative à l'hexaméthylbenzène. La valeur de $5{,}6\ gauss^2$ obtenue par POWLES et KAIL(6), en supposant que chaque proton est grossièrement environné de trois protons appartenant à d'autres molécules et situés à la distance de VAN der WAALS (2,4 Å) semble toutefois être une limite inférieure pour les composés contenant de nombreux protons. Notre résultat est donc satisfaisant. Compte tenu des approximations importantes qui ont été faites, nous retenons pour $S_{2\ rig}$ la valeur $5{,}6 \pm 1{,}0\ gauss^2$ et finalement on obtient un second moment du réseau rigide égal à $26{,}4 \pm 1\ gauss^2$.

c) Réorientation des groupes méthyles

Le facteur de réduction de la contribution intraradicalaire d'un groupe méthyle en réorientation autour de son axe C_3 est donné par la formule (3-21), où l'on fait γ_{jk}, angle entre les vecteurs interprotoniques et l'axe du mouvement, égal à 90°. Cette contribution est donc réduite à 1/4 de sa valeur pour le réseau rigide, soit $S_1^{Me} = 3{,}37\ gauss^2$. La contribution du groupe méthylène reste inchangée, soit $4{,}50\ gauss^2$. L'interaction entre les deux est multipliée par un facteur que l'on peut estimer, comme dans le 1-2 dichloro éthane(7) et le bromure d'isobutyle(6), voisin de 2/3. La contribution intramoléculaire devient donc de l'ordre de $9{,}71\ gauss^2$.

Nous avons évalué la contribution intermoléculaire S_2^{Me} en plaçant les protons de chaque groupe méthyle au centre du triangle formé par les trois protons, sur l'axe de réorientation C_3. Cette méthode n'est valable en toute rigueur que pour une réorientation isotrope d'une molécule ou d'un ion[8], mais donne un résultat convenable pour l'interaction entre méthyles tournant de manière indépendante dans Si $(CH_3)_4$[4]. On obtient, en appliquant la formule de VAN VLECK aux neuf plus proches voisins S_2^{Me}(tronquée) = 1,58 gauss^2. En ajoutant la contribution terminale S_2^{term} = 0,28 qui n'est pratiquement pas affectée par les mouvements de réorientation, S_2^{Me} = 1,86 gauss^2. Le facteur de réduction de la contribution intermoléculaire ainsi calculée est ρ = 0,39. Au total, le second moment résultant de la réorientation des groupes méthyles et évalué à l'aide de la structure à température ambiante est donc S^{Me} = 11,6 gauss^2.

d) Réorientation des groupes éthyles

L'effet d'un mouvement de réorientation autour de deux axes sur le second-moment intra d'un groupe indéformable de spins a été envisagé au § III-3. En appliquant l'équation (3-23), nous trouvons 0,375 gauss^2 pour la contribution du groupe méthyle se réorientant autour de son axe C_3 et autour de la liaison C_α - C(carboxylique).

Les groupes CH_2 se réorientant autour d'un axe perpendiculaire à la direction interprotonique voient leur contribution réduite au 1/4 de sa valeur initiale, soit 1,125 gauss^2. Enfin, l'interaction méthyle-méthylène est encore réduite et devient, au plus, égale au quart de sa valeur précédente, soit 0,45 gauss^2.

Nous avons évalué la contribution intermoléculaire en plaçant les protons de chaque groupe méthyle et éthyle au centre de rotation, sur l'axe A_2. On obtient, pour les neuf plus proches voisins, 1,09 et un second-moment total dans l'hypothèse de la réorientation de l'ensemble de l'ion propionate autour de l'axe A_2, superposée à la réorientation des groupes méthyles, S^{eth} = 3,2 gauss^2 ± 0,3.

VI-4 - INTERPRETATION DU SPECTRE EXPERIMENTAL

A très basse température, où l'ion est supposé fixe, le second moment devrait être de l'ordre de 26-27 gauss^2. A 100° K, notre plus basse température d'étude, le second-moment mesuré est égal à 10,8 gauss^2. Ceci est dû à la réorientation des groupes méthyles soit par effet tunnel à des températures de l'ordre de

quelques degrés Kelvin comme dans l'hexaméthylbenzène, soit classiquement par saut de réorientation au-dessus d'une barrière de potentiel, à des températures qui sont fréquemment inférieures à 100° K. Dans l'hypothèse d'un tel mouvement, on observerait un palier vers 11,6 gauss^2. S'il existe, il doit donc apparaître très peu au-dessous de 100° K[(a)].

La décroissance lente du second-moment de 100 à 260° K peut être considérée comme manifestant l'apparition progressive du mouvement de réorientation des groupes éthyles autour des axes binaires. A 260° K, où le second moment est de 4,50 gauss^2, une fraction de ces groupes éthyles est encore fixe, ou se réoriente avec une fréquence trop faible pour conduire à un rétrécissement. La libération de cette dernière fraction paraît accompagner la transition thermodynamique et se traduit par un saut brusque du second-moment de R.M.N.

L'accord très satisfaisant obtenu entre les valeurs expérimentales du second moment au-dessus de 270° K, soit 2,95 ± 0,10 gauss^2, et la valeur calculée dans le cas de la réorientation des groupes éthyles 3,2 gauss^2 ± 0,3 permet de vérifier cette hypothèse et montre que cette réorientation concerne l'ensemble des ions propionates. Tous les ions propionates deviennent équivalents et l'ensemble peut satisfaire aux exigences de symétrie d'une structure cubique.

(a) A la suite de notre étude [J.M. CHEZEAU, J. DUFOURCQ, B. LEMANCEAU, J. Chim. Phys, 64, 412, 1967], une étude similaire et indépendante de la R.M.N. large bande dans $Ba\,Ca_2\,(C_3\,H_5\,O_2)_6$ a été publiée par N. NAKAMURA, H. SUGA, H. CHIHARA, S. SEKI, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 291, (1968). Ces auteurs observent effectivement un palier de second-moment dans la région 60-100° K, dont la valeur expérimentale de 12 gauss^2 permet de vérifier notre calcul. Dans le domaine de température commun aux deux études, les mesures expérimentales, ainsi que les interprétations, sont en bon accord.

- BIBLIOGRAPHIE -

1) I. NITTA, T. WATANABE, Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 1935, 26, 164

2) L.P. BIEFELD, P.M. HARRIS - J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 396

3) S. SEKI, M. MOMOTANI, K. NAKATSU, T. OSHIMA - J. Chem. Phys. 1951, 19, 1061, Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, 411

4) G.W. SMITH - J. Chem. Phys., 1965, 42, 4229

5) E.R. ANDREW - J. Chem. Phys., 1950, 18, 607

6) J.G. POWLES, J.A.E. KAIL - Proc. Phys. Soc., 1959, 73, 833

7) H.S. GUTOWSKY, G.E. PAKE - J. Chem. Phys., 1950, 18, 162

8) L.V. DMITRIEVA, V.V. MOSKALEV - Sov. Phys. Solid. State, 1964, 5, 1623

- Chapitre VII -

MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS L'HEXAMETHYLETHANE SOLIDE

VII-1 - GENERALITES -

Les composés dont les molécules ont une forme globulaire présentent généralement une phase cristalline I (c'est-à-dire juste au-dessous de la fusion) de symétrie cubique. Dans cette phase, le cristal se déforme facilement par action mécanique, d'où le nom de phase plastique. Un changement de phase conduit, à plus basse température à une phase II de symétrie moindre, et où la plasticité a disparu. Une des caractéristiques de ces composés est d'avoir une entropie de fusion très petite (< 5 ue), nettement inférieure à celle des composés non globulaires. L'entropie de fusion est souvent plus petite que l'entropie de changement de phase. De tels matériaux ont été appelés "cristaux plastiques" par TIMMERMANS[1]. Les propriétés de la phase plastique ont été discutées en détail par J.G. ASTON[2], et sont étroitement liées à une grande liberté de mouvement des molécules que révèlent les études par résonance magnétique nucléaire, absorption diélectrique, rayons X, spectre infrarouge, etc. Les molécules sont animées d'un mouvement de réorientation quasi-isotrope, et montrent fréquemment une certaine liberté de translation.

L'hexaméthyléthane (2.2.3.3. tetraméthylbutane, appelé par la suite HME) est le plus symétrique des octanes, ce qui explique son point de fusion anormalement élevé pour son poids moléculaire : T.F. = 374° K. Le domaine d'existence de la phase liquide sous pression atmosphérique est par contre extrêmement réduit, moins de 6° K. Malgré l'intérêt de l'industrie pétrolière pour les hydrocarbures ramifiés, il n'a été que peu étudié. La molécule a une forme typiquement globulaire. La mesure de la capacité calorifique[3] révèle l'existence d'un changement de phase à 152,5 ± 0,2° K, dont l'entropie est 3,13 u.e., comparable à l'entropie de

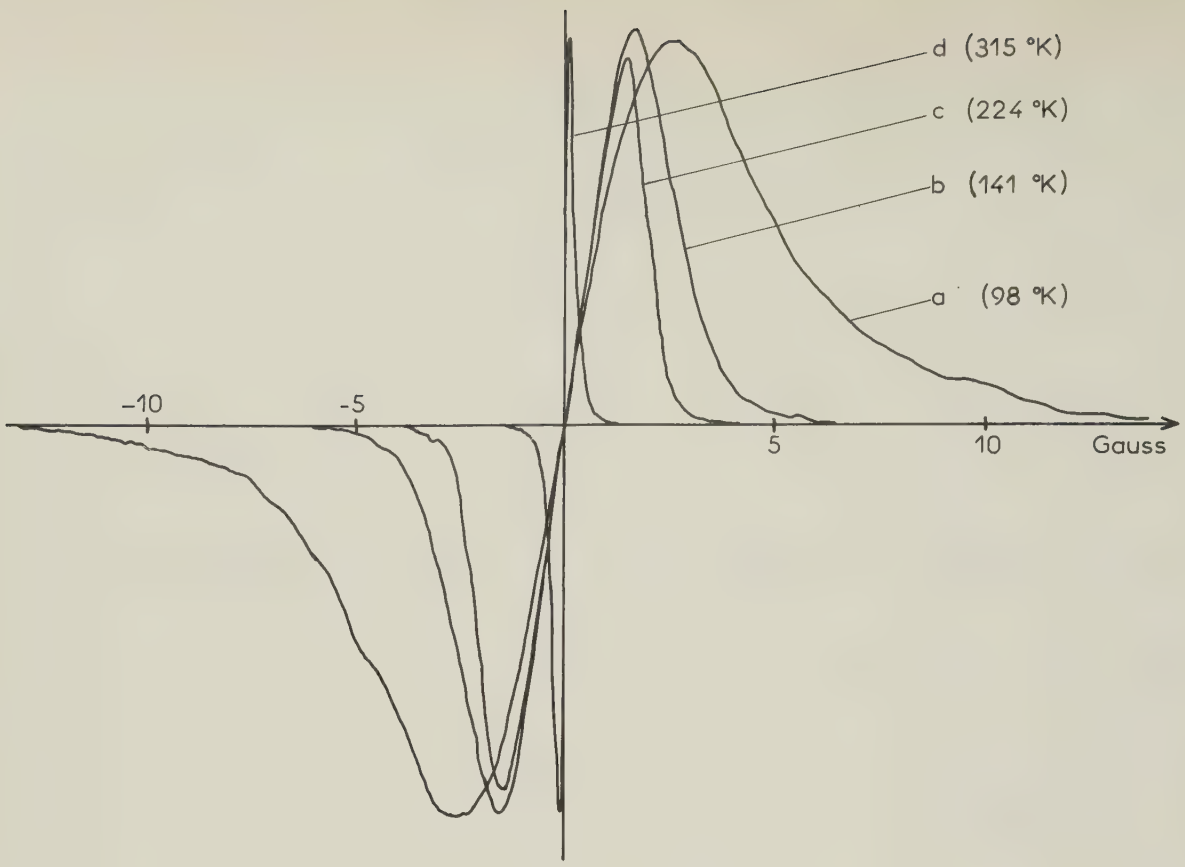


fig VII-1 : Dérivées d'absorption de H.M.E. à diverses températures (l'ordonnée est arbitraire pour chacun des spectres).

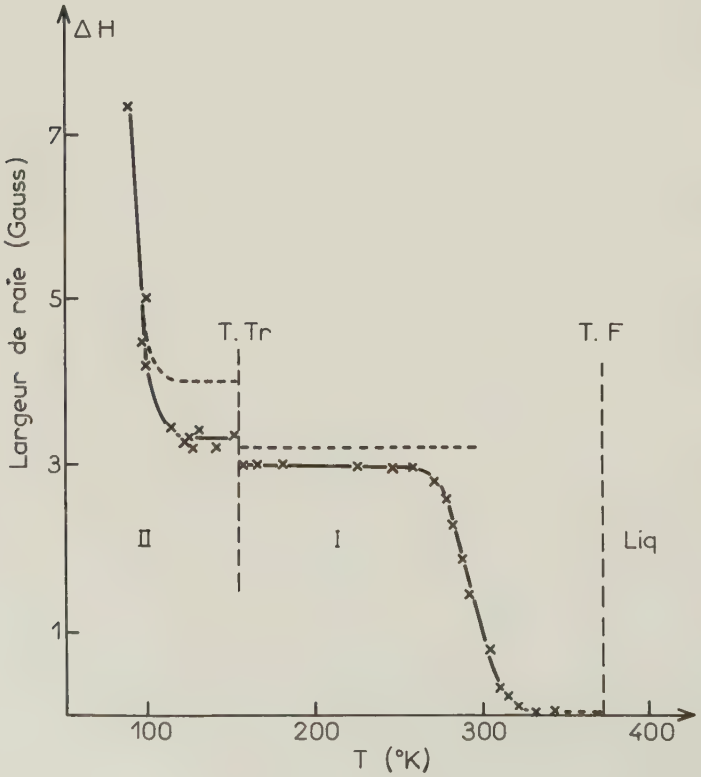


Fig VII-2 : Largeur de raie en fonction de la température dans H.M.E. La courbe en pointillé représente les résultats de KOIDE, et la courbe en trait plein les nôtres.

fusion : 4,82 u.e. La phase I est plastique et a une tension de vapeur élevée. Sa structure cristalline, déterminée à température ambiante[4] est cubique centrée, la dimension de la maille étant a_o = 7,69 Å et Z = 2. La molécule n'ayant qu'un axe principal de symétrie, pour rendre compte de la symétrie élevée du site WEST[4] suppose qu'elle simule une plus haute symétrie par un mouvement de rotation.

KOIDE[5] a étudié le spectre de résonance magnétique nucléaire de HME entre 77 et 293° K. Cette étude révèle l'existence de plusieurs mouvements : réorientation des groupes méthyles et de la molécule autour de son axe entre 110° K et la transition de phase ; rotation presque libre de la molécule dans la phase I. Toutefois les valeurs expérimentales des paliers du second-moment ne correspondent qu'imparfaitement aux valeurs calculées, de sorte que l'interprétation du type de mouvement est quelque peu incertaine. Enfin, KOIDE conclut à l'absence d'auto-diffusion moléculaire bien que son étude laisse un domaine de 80° K inexploré entre la température ambiante et la fusion, domaine où le mouvement de diffusion est susceptible de se manifester. Une étude précédente par R.M.N. dans un composé très similaire, l'hexaméthyldisilane[6] avait montré l'existence d'une telle liberté de translation au-dessous du point de fusion.

Nous avons repris l'étude de la largeur de raie et du second moment en étendant le domaine de température étudié jusqu'au point de fusion. Nous avons également mesuré le temps de relaxation spin-réseau T_1 des protons et obtenu la valeur des enthalpies d'activation des différents mouvements moléculaires associés aux changements successifs de la largeur de raie. Nous avons également mesuré $T_{1\rho}$ et montré que la relaxation dans le référentiel tournant est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude de l'auto-diffusion moléculaire que nous avons miseen évidence dans la phase I.

VII-2 - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

L'HME commercial (Aldrich Chemical Company) a été recristallisé dans l'éther et sublimé sous vide plusieurs fois. Finalement, il a été sublimé directement dans le porte-échantillon et scellé sous vide. Nous n'avons décelé aucune impureté, ni par R.M.N. haute résolution, ni par chromatographie.

Nous avons pris soin de travailler sur une poudre autant que possible isotrope. Etant donné la tendance de la phase I à donner spontanément un monocristal, l'échantillon polycristallin était trempé à l'azote liquide, et les spectres enregistrés à température croissante.

Quand l'échantillon liquide était refroidi rapidement, nous avons observé la formation de "vapour snakes" à la recristallisation.

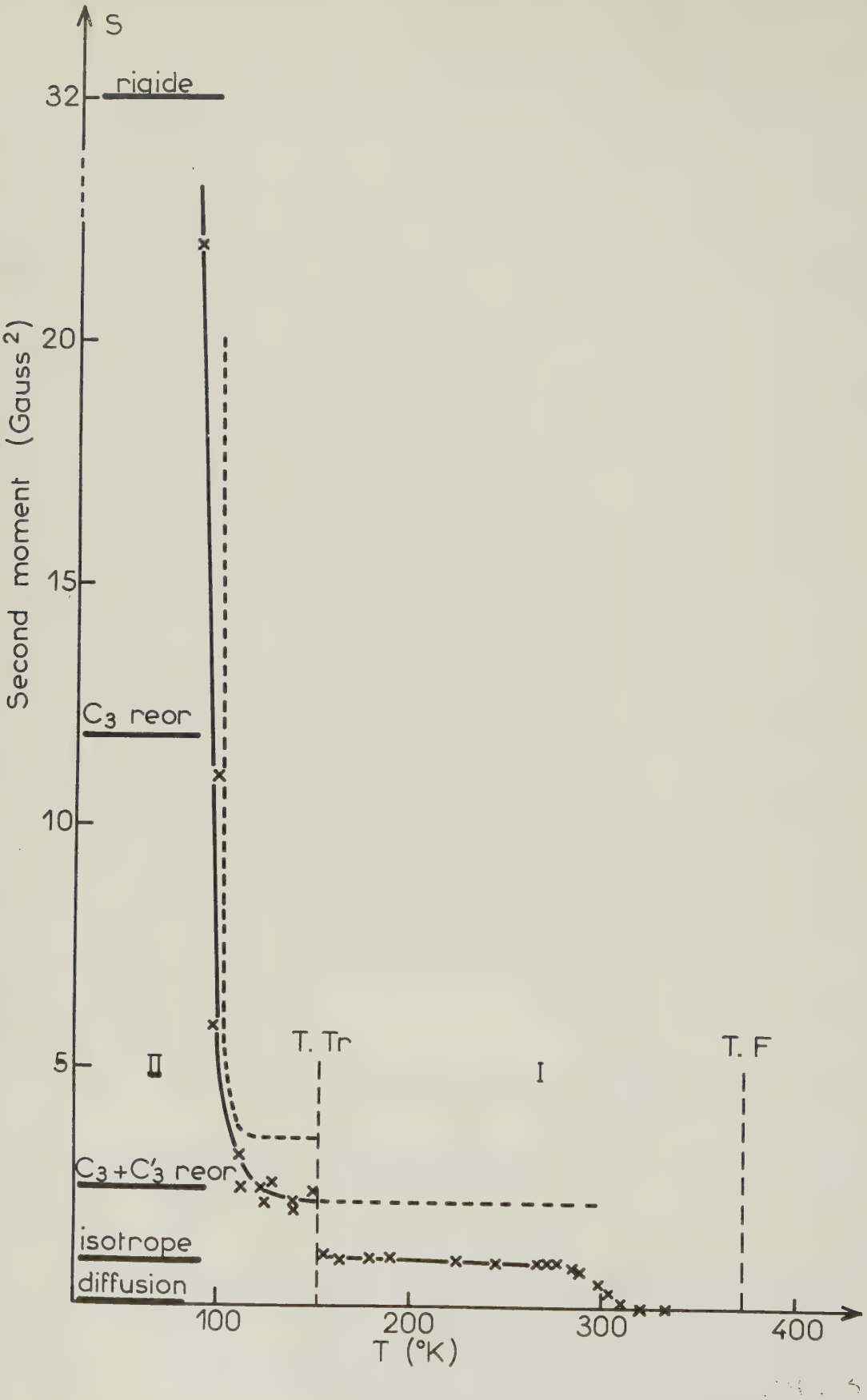


Fig VII-3 : Le second moment en fonction de la température dans H.M.E. La courbe en pointillé représente les résultats de KOIDE, et celle en trait plein les nôtres. On a également représenté les second-moments calculés pour différents types de mouvements.

VII-2-1 R.M.N. large bande

La figure VII-1 montre quelques dérivées des courbes d'absorption, a)à 98°K b)à 141° K c)à224° K d)à315° K

La largeur de raie, définie comme la distance entre pics de la dérivée d'absorption est représentée en fonction de la température par la figure VII-2. Nos résultats diffèrent quelque peu de ceux de KOIDE, montrés également sur la figure VII-2. La différence la plus significative est l'apparition d'un rétrécissement supplémentaire du spectre entre 280 et 320° K. Au-dessus de cette température, la largeur de raie est déterminée par l'inhomogénéité du champ magnétique statique qui est de l'ordre de 80 mG.

La figure VII-3 montre la variation du second moment en fonction de la température. De nouveau, nos résultats diffèrent de ceux de KOIDE. A la plus basse température de mesure atteinte, 85° K, nous n'observons pas le palier correspondant au réseau rigide. Au-dessus de 120° K, le second moment apparent demeure constant et égal à 2,2 ± 0,2 gauss^2. A la transition de phase, sa valeur diminue brusquement jusqu'à 0,95 ± 0,05 G^2 et demeure inchangée jusqu'à 280° K. Au-dessus de cette température, on observe une nouvelle décroissance jusqu'à une valeur approximativement nulle du second-moment, qui témoigne de l'existence d'une autodiffusion relativement rapide.

VII-2-2 Mesure des temps de relaxation

Les temps de relaxation ont été mesurés à 14,3 MHz par les méthodes d'impulsion. T_1 a été mesuré à l'aide de la séquence 90° - τ - 90° décrite au § IV-3-a et $T_{1\rho}$ par la méthode des impulsions déphasées décrite au § IV-4-c. L'amplitude du champ de radiofréquence a été déterminée en mesurant la différence de longueur Δt des impulsions de $\pi/2$ et $5\pi/2$ (maxima successifs du signal de précession libre), et en appliquant la relation $H_1 = 2\pi/\gamma\ \Delta t$. $T_{1\rho}$ a été mesuré pour deux amplitudes du champ H_1, à savoir 3,7 et 7,0 G. T_1 et $T_{1\rho}$ ont été mesurés dans tout le domaine de température s'étendant de 90° K au point de fusion et les valeurs obtenues sont représentées sur la figure VII-4.

Un changement brusque des temps de relaxation est observé lors du passage à la transition de phase. Nous n'avons pas observé d'hystérésis au voisinage de la transition, ni en élevant, ni en abaissant la température. Ce changement brusque, observé à 152,5 ± 1,5° K fournit une bonne confirmation de la température de transition thermique[3].

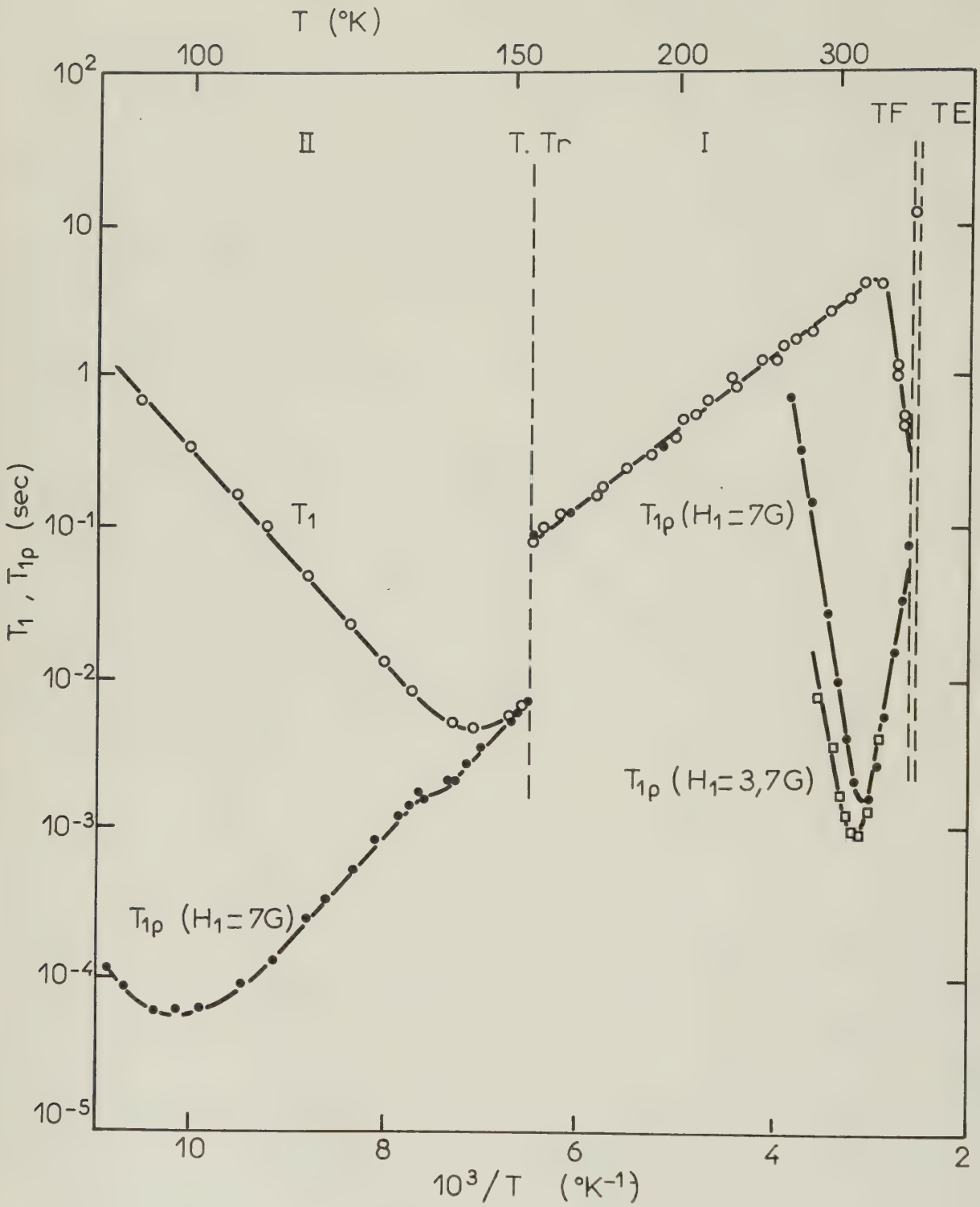


Fig VII-4 : Les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ dans H.M.E. en fonction de l'inverse de la température. (La température croît de gauche à droite).

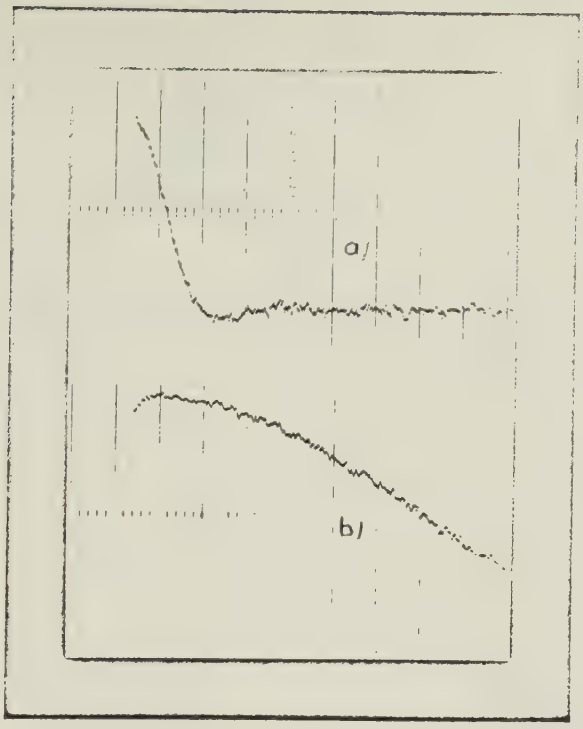


Fig VII-5 : La modification du signal de précession libre (Bloch-Decay) dû à l'auto-diffusion.
a) T = 264° K b) T = 333° K
balayage horizontal : 50 µsec par division.

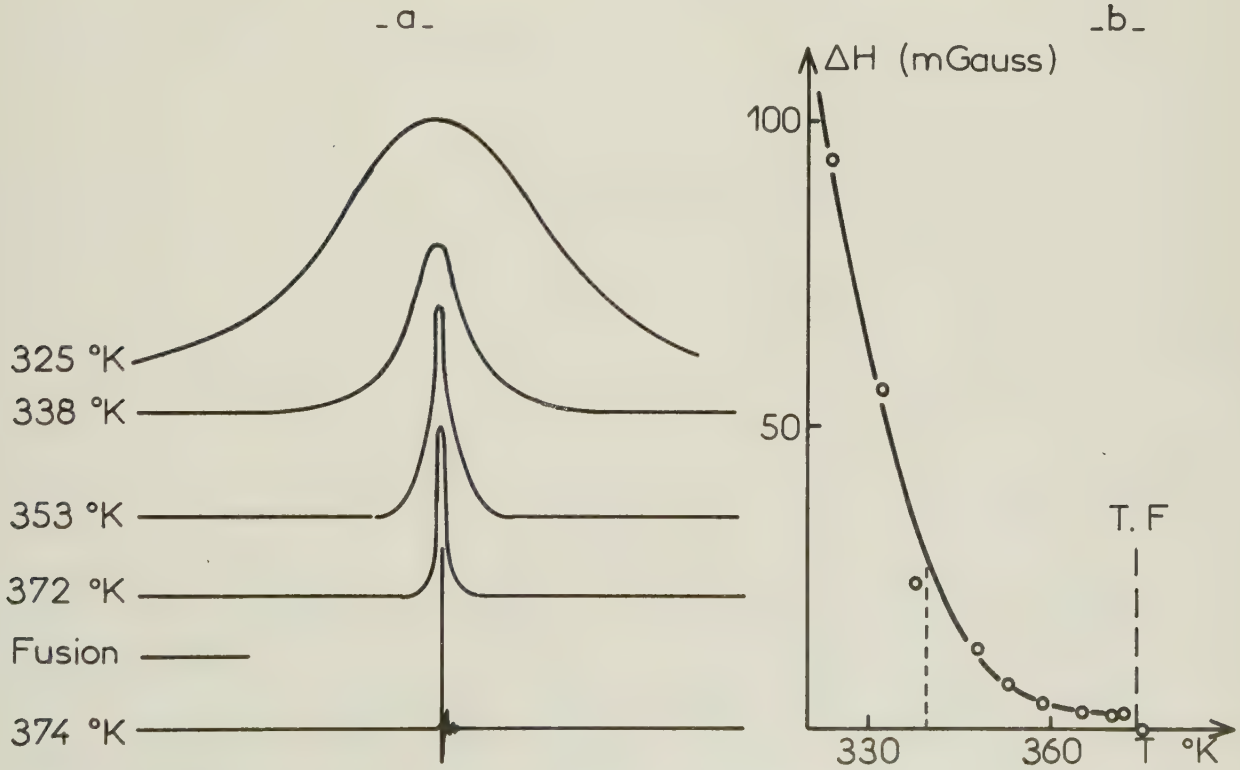


Fig VII-6 : a) Spectres haute-résolution de H.M.E. solide à diverses températures au voisinage de la fusion.
b) Variation de la largeur de la raie à mi-hauteur en fonction de la température.

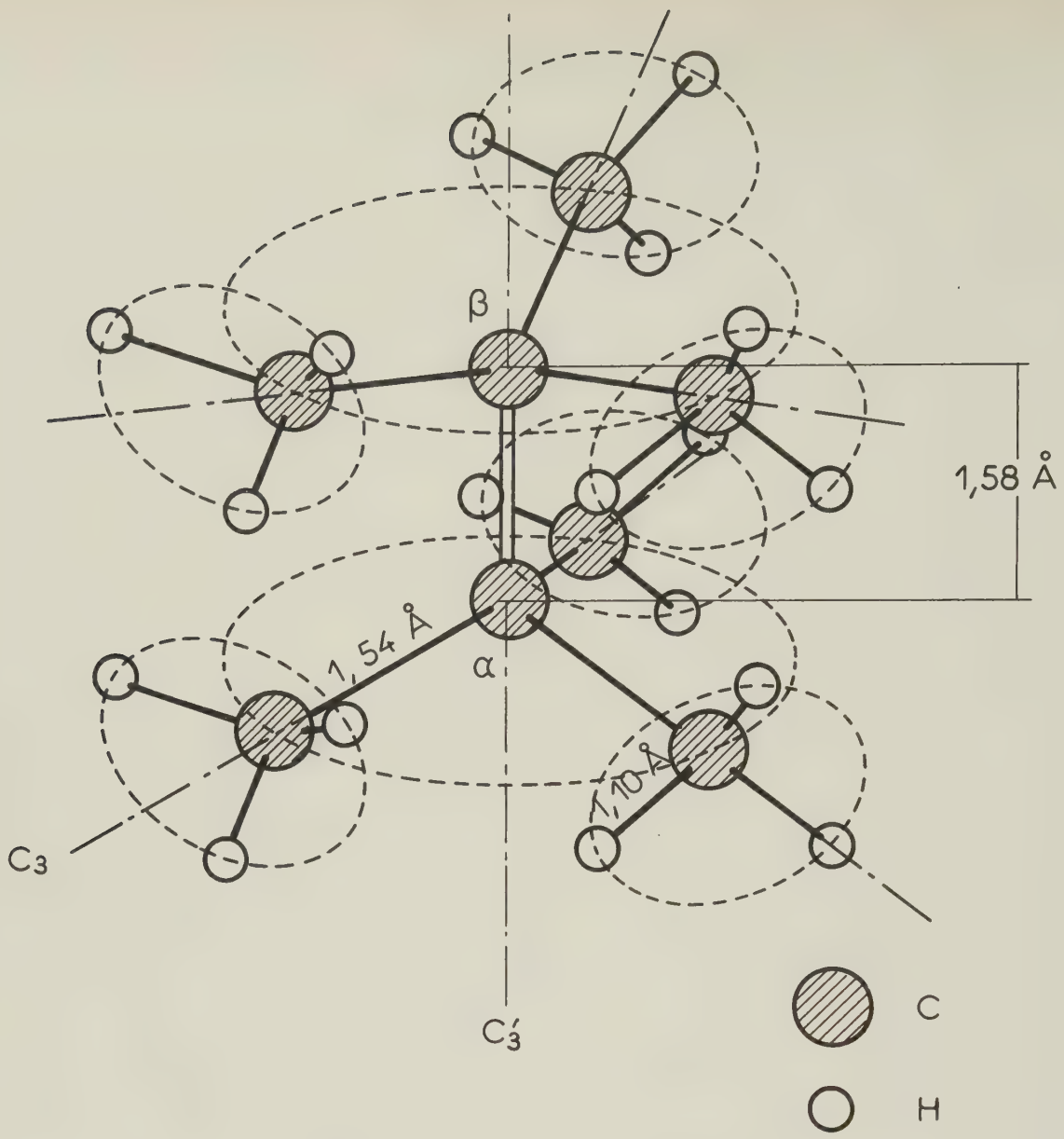


Fig VII-7 : La molécule de H.M.E. et les mouvements C_3 et C'_3.

TABLEAU VII-1

LES SECOND MOMENTS CALCULES ET LA COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Type de mouvement moléculaire	SECOND MOMENTS EN GAUSS^2					Domaine de température
	entre trois protons d'un même groupe méthyle	entre groupes méthyles d'une molécule	contribution intermoléculaire	Total calculé	expérimental	
rigide	21,3	4,75	6	32 ± 3	-	-
Réorientation C_3	5,3	4,1	2,4	12 ± 2	-	-
Réorientation C_3 + C'_3	0,6	0,5	1,4	2,5 ± 0,5	2,2 ± 0,2	120 - 152°K
Réorientation isotrope	0	0	0,91	0,91± 0,02	0,95± 0,05	152 - 260°K
Diffusion	-	-	0	0	0	proche de la fusion

On observe, au-dessus de la température ambiante, un élargissement du signal de précession libre (figure VII-5) dont la durée apparente T_2^* (voir équation 4-6) est déterminée par l'inhomogénéité du champ magnétique ce qui indique que les interactions magnétiques entre spins sont annulées par un mouvement d'auto-diffusion rapide, en accord avec le rétrécissement final du spectre large-bande.

VII-2-3 Etude en haute-résolution

L'inhomogénéité de l'aimant de notre appareil large-bande ne permettait pas de mesurer la vraie largeur de la raie lors du rétrécissement final du spectre dans la phase solide. Nous avons donc effectué des mesures de largeur de raie dans la région des hautes températures de la phase I en utilisant un spectromètre haute-résolution VARIAN A-60, étendant les mesures jusqu'à la phase liquide. La figure VII-6 montre le type de spectre obtenu à diverses températures ainsi que la largeur de raie à mi-hauteur en fonction de la température. On observe une discontinuité de la largeur de raie à la fusion comme dans les autres composés plastiques précédemment étudiés par cette méthode[7].

VII-3 - ANALYSE DU SPECTRE LARGE-BANDE ET DISCUSSION

VII-3-1 Calcul des second-moments

Le second moment total du réseau rigide $S_{(rig)}$ de HME est la somme de trois termes : S', interaction entre les protons d'un même groupe méthyle ; S'', interaction entre les protons appartenant à différents groupes méthyles d'une même molécule, et S''', la contribution intermoléculaire. Seul le premier terme S' peut être calculé avec précision. En supposant une liaison C-H = 1,10 ± 0,01 Å comme dans l'éthane[8], et des angles de liaison tétraédriques, on obtient $S'_{(rig)}$ = 21,3 ± 1,2 G^2. Ne connaissant pas la conformation de la molécule à basse température, on peut obtenir une valeur minimale de l'interaction entre groupes méthyles en plaçant trois protons au centre du triangle formé par les protons de chaque méthyle, et en supposant que les carbones C_α et C_β sont en position alternée (staggered). Les longueurs des liaisons C-C sont celles obtenues par diffraction électronique de la phase gazeuse[9], et sont indiquées sur la figure VII-7. Le calcul, valable pour la réorientation C_3 des groupes méthyles, donne $S''_{(C_3)}$ = 4,1 G^2. Le calcul correspondant aux méthyles fixes a été effectué pour des molécules analogues, d'une part par SMITH[10] et par DUFOURCQ[11] en plaçant les protons de

manière à ce que la plus courte distance H-H soit rendue maximale, d'autre part par YUKITOSHI[6] en supposant que les protons sont disposés au hasard sur le cercle passant par les trois sommets du triangle protonique. Ces calculs conduisent à un résultat équivalent où $S''_{(rig)}$ est égal à $S''_{(C_3)}$ multiplié par un facteur # 1,15. En appliquant ce résultat à notre cas, $S''_{(rig)} = 4,75 \pm 0,6\ G^2$. En l'absence de toute donnée cristallographique concernant la phase basse température, une bonne approximation de $S''_{(rig)}$ d'un composé contenant beaucoup de protons est 6 G^2 (cf. § VI-3-b ainsi que la référence (10)). Par conséquent, le second moment total du réseau rigide $S_{(rig)} = 32 \pm 3\ G^2$.

La réorientation des groupes méthyles autour de leur axe C_3 provoque une réduction de la contribution interne de ces groupes par un facteur 4 (équation (3-21)), d'où $S'_{(C_3)} = 5,3\ G^2$. La contribution $S''_{(C_3)}$ a déjà été calculée et est égale à 4,1 G^2. L'évaluation de la contribution intermoléculaire en présence de réorientation C_3 est de nouveau très approximative. Ainsi que le suggère SMITH[10], nous supposons un facteur de réduction ρ égal à 0,4, ce qui donne $S''_{(C_3)} = 2,4\ G^2$, de sorte que le second moment total pour un tel mouvement est $S_{(C_3)} = 12 \pm 2\ G^2$.

Le mouvement le plus probable pouvant se superposer au précédent est un mouvement de réorientation de la molécule autour de sa liaison centrale (C'_3). En pratique, nous ne pouvons pas distinguer entre une réorientation de la molécule comme un tout, et une réorientation indépendante de chacun des carbones C_α et C_β autour de leur liaison commune. La contribution au second-moment apparent d'un groupe méthyle tournant autour de son axe propre C_3 et d'un axe faisant un angle ψ avec C_3 est calculée au moyen de l'expression (3-23) due à POWLES et GUTOWSKY[12]. On obtient dans notre cas $S'_{(C_3 + C'_3)} = 0,6\ G^2$. La contribution de l'interaction méthyle-méthyle est encore réduite dans un rapport que nous pouvons grossièrement prendre égal à celui pour S', de sorte que nous obtenons $S''_{(C_3 + C'_3)} = 0,5\ G^2$. Il est difficile d'estimer la contribution intermoléculaire, mais nous savons qu'elle ne devrait pas tomber au-dessous de sa valeur de 0,9 G^2 calculée ci-dessous pour une réorientation isotrope de la molécule. En estimant $S''_{(C_3 + C'_3)} = 1,4\ G^2$, le second moment total calculé est $S_{(C_3 + C'_3)} = 2,5 \pm 0,5\ G^2$.

Le second-moment apparent pour une réorientation isotrope rapide de la molécule peut être calculé avec une précision raisonnable dans la phase haute-température, puisque la structure cristalline à 298° K est connue[4] et que les

protons peuvent être placés au centre de leur molécule[13]. Nous utilisons la relation[10]

$$S_{(isotrope)} = 358\ N_o \sum_k r_k^{-6} \qquad (7\text{-}1)$$

où $N_o = 18$ est le nombre de protons par molécule. Pour un réseau cubique centré, $\sum_k r_k^{-6} = 29{,}05\ a_o^{-6}$, où a_o est la dimension de la maille en angström. $a_o = 7{,}69 \pm 0{,}02$ Å pour H.M.E.[4]. Par conséquent $S_{(isotrope)} = 0{,}91 \pm 0{,}02\ G^2$.

VII-3-2 Interprétation du spectre large-bande

Le tableau 1 compare les valeurs du second-moment du spectre de résonance protonique calculées au paragraphe précédent avec les valeurs expérimentales.

Même à la plus basse température de mesure atteinte, 85° K, le réseau n'est pas rigide, puisque le second-moment mesuré de 22 G^2 est nettement inférieur à la valeur calculé $S_{(rig)}$. Le palier de second-moment qui débute juste au-dessous de 120° K coïncide assez bien avec $S_{(C_3 + C_3')}$. On remarque qu'il n'existe aucun palier au voisinage de 12 G^2, correspondant à la réorientation des groupes méthyles seuls (C_3) et que l'on passe directement du réseau rigide à la réorientation ($C_3 + C_3'$). Une explication possible nous est apparue en considérant qu'une gêne stérique importante empêche la réorientation indépendante des groupes méthyles. La réorientation des carbones C_α et C_β autour de la liaison centrale pourrait s'accompagner d'une déformation de la molécule qui libèrerait la réorientation des méthyles. Une autre possibilité consisterait en une réorientation interne de 120° autour de $C_\alpha - C_\beta$ accompagnée d'une réorientation de 120° des groupes méthyles, d'où il résulterait un mouvement d'engrenage entre les réorientations C_3 et C_3'. Le fait que le palier C_3 apparaisse dans $(CH_3)_3$-Si-Si$(CH_3)_3$[6] où la gêne stérique intramoléculaire est plus petite du fait des longues liaisons Si-Si et Si-C corrobore cette hypothèse. Toutefois un comportement similaire a été observé par POWLES et GUTOWSKY[12] dans le chlorure de tertiobutyle, où la transition de la largeur de raie conduit directement du réseau rigide à la réorientation simultanée des groupes méthyles et de la molécule autour de son axe C-Cl, sans palier intermédiaire correspondant à C_3 seul. Dans ce cas, les auteurs ont montré que la gêne stérique est principalement d'origine intermoléculaire.

La valeur mesurée du second-moment au-dessus de la transition de phase indique une réorientation isotrope de la molécule, ainsi que l'on s'y attendait, de manière à donner à la molécule une symétrie au moins égale à celle de son site cristallin.

Le rétrécissement supplémentaire du spectre observé au-dessus de 260° K est attribué à un mouvement d'auto-diffusion des molécules, et la fréquence de corrélation associée à ce mouvement, ν_d, peut être calculée au moyen de la formule (3-7). En utilisant cette équation avec B = 0 et C = 2,95, et les largeurs de raie δH déterminées par les mesures en large-bande et en haute-résolution, nous trouvons que la fréquence de corrélation suit approximativement une loi d'ARRHENIUS. (Figure VII-8). Bien que les fréquences de corrélation soient en bon accord à la température commune aux deux séries de mesure, les deux méthodes conduisent à des valeurs légèrement différentes de l'enthalpie d'activation ΔH_d du mouvement d'auto-diffusion. Les mesures en large-bande donnent ΔH_d = 15,7 kcal $mole^{-1}$ et les mesures en haute-résolution donnent ΔH_d = 20,8 kcal $mole^{-1}$. Une large incertitude dans ces déterminations de ΔH_d provient en partie des approximations théoriques de la formule (3-7) et en partie des erreurs expérimentales, en particulier de ce que le domaine de température exploré par chacune des méthodes est très restreint. Les mesures de temps de relaxation décrites dans le paragraphe suivant fournissent une estimation nettement plus précise de ΔH_d.

VII-4 - ANALYSE DES RESULTATS DE LA RELAXATION

Les temps de relaxation spin-réseau T_1 et $T_{1\rho}$ sont interprétés à partir des temps moyens entre sauts moléculaires de réorientation et d'auto-diffusion. Il est supposé que chacun de ces mouvements est convenablement décrit à une température déterminée par une seule fréquence de corrélation ν, et que ν varie avec la température selon une loi simple du type ARRHENIUS. Les larges régions où les courbes log T_1 et log $T_{1\rho}$ sont linéaires en fonction de T^{-1} (figure VII-4) confirment cette hypothèse en première approximation et, dans les limites récemment discutées[14], permettent d'estimer les barrières de potentiel s'opposant aux mouvements.

VII-4-1 La réorientation moléculaire

Au-dessous de la transition de phase, et donc dans la phase II, le temps de relaxation spin-réseau T_1 montre un minimum de 4,6 ms à 139° K, et à plus basse température, la courbe log T_1 fonction de $10^3/T$ (figure VII-4) est linéaire. Le temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant, $T_{1\rho}$, est d'abord égal à T_1 au voisinage du point de transition, puis décroît linéairement sur le graphique en coordonnées semi-logarithmiques lorsque T décroît. Les pentes des régions linéaires de T_1 et $T_{1\rho}$ sont égales en valeur absolue, ce qui indique que le

même processus de relaxation est responsable de T_1 et de $T_{1\rho}$. A plus basse température, $T_{1\rho}$ passe par un minimum. Pour H_1 = 7 G, le minimum de $T_{1\rho}$, observé à 99° K, est de 60 µs. Nous avons montré au § VII-3-2, que le mouvement moléculaire responsable du rétrécissement du spectre de R.M.N. observé entre 85 et 120° K est la superposition de la réorientation des groupes méthyles (C_3) et de la réorientation anisotrope moléculaire (C_3'). Nous pensons que ces mêmes mouvements sont responsables de T_1 et $T_{1\rho}$ dans la phase II et les parties linéaires de la figure VII-4 permettent une mesure précise de l'enthalpie d'activation. On obtient $\Delta H(C_3 + C_3') = 3,2 \pm 0,1$ kcal mole^{-1}.

En utilisant la théorie de B.P.P. développée au chapitre V, il est possible d'écrire T_1 sous la forme[15] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \gamma^2 S_{mod} \left(\frac{\tau}{1 + \omega_o^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_o^2 \tau^2} \right) \qquad (7\text{-}2)$$

où $\tau = 1/(2\pi\nu)$ est le temps de corrélation du mouvement et S_{mod} est la partie du second moment modulée par le mouvement considéré, soit ici $S_{mod} = S_{(rigide)} - S(C_3 + C_3') \simeq 30$ G^2. En utilisant cette valeur, nous calculons le minimum de T_1 égal à 4,4 msec en excellent accord avec la valeur expérimentale. L'équation (7-2) n'est strictement applicable qu'à la contribution intramoléculaire au second moment, et pour certains types de mouvements. Pour être rigoureux, il faudrait séparer la partie intermoléculaire dont le temps de corrélation, faisant intervenir les sauts de deux molécules, est un peu différent. Mais nous ne connaissons qu'un ordre de grandeur de S_{mod} puisque nous n'avons pu observer expérimentalement S_{rigide}. Un calcul plus élaboré ne serait pas significatif. La précision du calcul et l'accord entre la valeur calculée et l'expérience sont cependant suffisants pour vérifier que le type de mouvement invoqué, à savoir la réorientation ($C_3 + C_3'$), est bien responsable de la relaxation. L'équation (7-2) permet de calculer la fréquence de corrélation du mouvement qui est donnée par

$$\nu = 7.0 \times 10^{18} \exp(-3,2 \times 10^3/RT) \qquad (7\text{-}3)$$

En utilisant la relation entre T_1 et $T_{1\rho}$ exprimée par les équations (5-18) et (5-30), on peut calculer le rapport de T_1 min / $T_{1\rho}$ min, et pour nos valeurs de H_1 et H_o, ce rapport calculé est égal à 126. Expérimentalement nous trouvons 80. Le désaccord entre ces deux valeurs pourrait être dû à l'hypothèse, implicite dans le calcul théorique, que le champ local $H_{loc} \sim 3,3$ G est négligeable devant H_1 = 7G, ce qui n'est qu'à peine justifiable.

Nous avons montré au § VII-3-2 que, dans la phase I, entre la température de transition (152° K) et le début du rétrécissement de la raie de résonance dû à la diffusion à 260° K, la largeur de raie est déterminée par un mouvement de réorientation isotrope. Dans ce même domaine de températures, les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ sont égaux (figure VII-4) et montrent une dépendance linéaire de log T_1 en $10^3/T$. Dans cette région, $\omega_1 \tau_c << \omega_o \tau_c << 1$, où τ_c est le temps de corrélation du mouvement de réorientation isotrope. Le minimum de T_1 n'est pas observé, car la transition a lieu auparavant, et il n'est pas possible d'estimer avec précision τ_c ou les fréquences de corrélation correspondantes. Cependant, la pente de la partie linéaire nous permet d'estimer l'enthalpie d'activation, et nous obtenons $\Delta H_{iso} = 2,2 \pm 0,1$ kcal mole^{-1}. La discontinuité de T_1 et $T_{1\rho}$ au point de transition suggère une accélération brusque de la vitesse de réorientation en plus du changement dans le type de la réorientation.

VII-4-2 L'auto-diffusion

La variation de $T_{1\rho}$ avec la température entre 250° K et le point de fusion peut être expliquée par un mouvement d'auto-diffusion des molécules dans le cristal. Le même mécanisme explique également la décroissance de T_1 au-dessus de 330° K. Les pentes des trois parties linéaires sont égales en valeur absolue, ce qui indique qu'il s'agit bien du même mécanisme responsable de la relaxation.

La valeur du second-moment sur le palier précédent le rétrécissement du spectre dû à l'auto-diffusion, est $S_{(isotrope)} \# 1\ G^2$, ce qui permet de calculer l'amplitude du champ local modulé par la diffusion :

$$H_{loc}^2 = (1/3)\ S_{(isotrope)} \qquad (7-4)$$

de sorte que $H_{loc} = 0,6$ G. L'emploi de $S_{(isotrope)}$ dans la formule (7-4) pour calculer le champ local a été justifié expérimentalement par RESING[15]. Les mesures ont été faites avec des amplitudes de H_1 de 7 G et de 3,7 G, de sorte que $H_1 >> H_{loc}$. Nous pouvons par conséquent utiliser la théorie des collisions faibles appliquée à $T_{1\rho}$, de préférence à la théorie de SLICHTER-ALLION, applicable quand $H_1 \lesssim H_{loc}$, ainsi que nous en avons fait la remarque au § V-6.

Le mouvement de réorientation isotrope des molécules est suffisamment rapide dans tout ce domaine de températures pour annuler totalement les interactions dipolaires intramoléculaires, de sorte que les protons de chacune des molécules peuvent être considérés comme situés aux sites du réseau cubique centré.

L'auto-diffusion fait sauter ces molécules d'un site à l'autre, avec un temps de saut moyen $\tau_d = 1/(2\pi\ \nu_d)$. Pour calculer les temps de relaxation, nous avons utilisé les fonctions de corrélation dérivées de la théorie de TORREY[16] pour un modèle de marche au hasard sur les sites d'un réseau cubique centré, où les sauts ont lieu sur les sites plus proches voisins. Dans tout le domaine de température étudié, bien au-dessous du minimum de T_1, il est possible de faire usage pour calculer $T_{1\rho}$ de la formule simplifiée (5-33) établie au § V-6.

L'amplitude du champ H_1 étant 7 G et en utilisant la formule (5-33) avec $b = a_o = 7{,}69$ Å, $c = 18$, nous trouvons, pour le minimum de $T_{1\rho}$ calculé la valeur de 1,3 ms qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale de 1,5 ms. La fréquence de corrélation correspondante est $\nu_d = 3{,}5.10^4$ Hz.

Aux températures inférieures au minimum de $T_{1\rho}$, $\omega_1\ \tau_d >> 1$ et $G(k, y) = 0{,}2802/y^2$ [16] de sorte que (5-33) devient

$$(T_{1\rho})^{-1} = \frac{3}{2} \cdot \frac{0{,}2808\ K}{\omega_1^2\ \tau_d} \qquad (7\text{-}5)$$

où la constante de proportionnalité K est déduite du minimum expérimental de $T_{1\rho}$ à l'aide de

$$K = \frac{\omega_1}{0{,}218}\ \frac{1}{(T_{1\rho})_{min}} \qquad (7\text{-}6)$$

Des mesures de $T_{1\rho}$ pour plusieurs amplitudes du champ H_1 ont permis de vérifier la dépendance linéaire de $T_{1\rho}$ en ω_1^2 dans ce domaine de températures, ainsi que le prévoit la formule (7-5). L'hypothèse d'une fréquence de corrélation satisfaisant à la loi d'ARRHENIUS permet de prévoir une variation linéaire de $\log T_{1\rho}$ en $10^3/T$ qui est effectivement observée (figure VII-4).

Les résultats présentés par la figure (VII-4) montrent que la fusion de l'échantillon empêche d'observer le minimum de T_1 à 14,3 MHz, et le domaine de température où $\omega_o\ \tau_d << 1$ pour lequel la théorie prévoit $T_1 = T_{1\rho}$. Dans la région comprise entre $T_{1\rho}$ minimum et la fusion, on a $\omega_o\ \tau_d >> 1 >> \omega_1\ \tau_d$ et en utilisant pour $G(k, y_1)$ la valeur $G(k,0) = 0{,}6369$ [16], l'équation (5-33) devient :

$$(T_{1\rho})^{-1} = \frac{3}{2} \cdot 0{,}6369\ K\ \tau_d \qquad (7\text{-}7)$$

Les résultats expérimentaux (figure VII-4) dans ce domaine de températures sont indépendants de H_1 en accord avec l'équation (7-7). Dans l'hypothèse d'une loi d'ARRHENIUS, $\log T_{1\rho}$ doit être linéaire en $10^3/T$, ce qui est vérifié expérimentalement jusqu'à quelques degrés de la fusion.

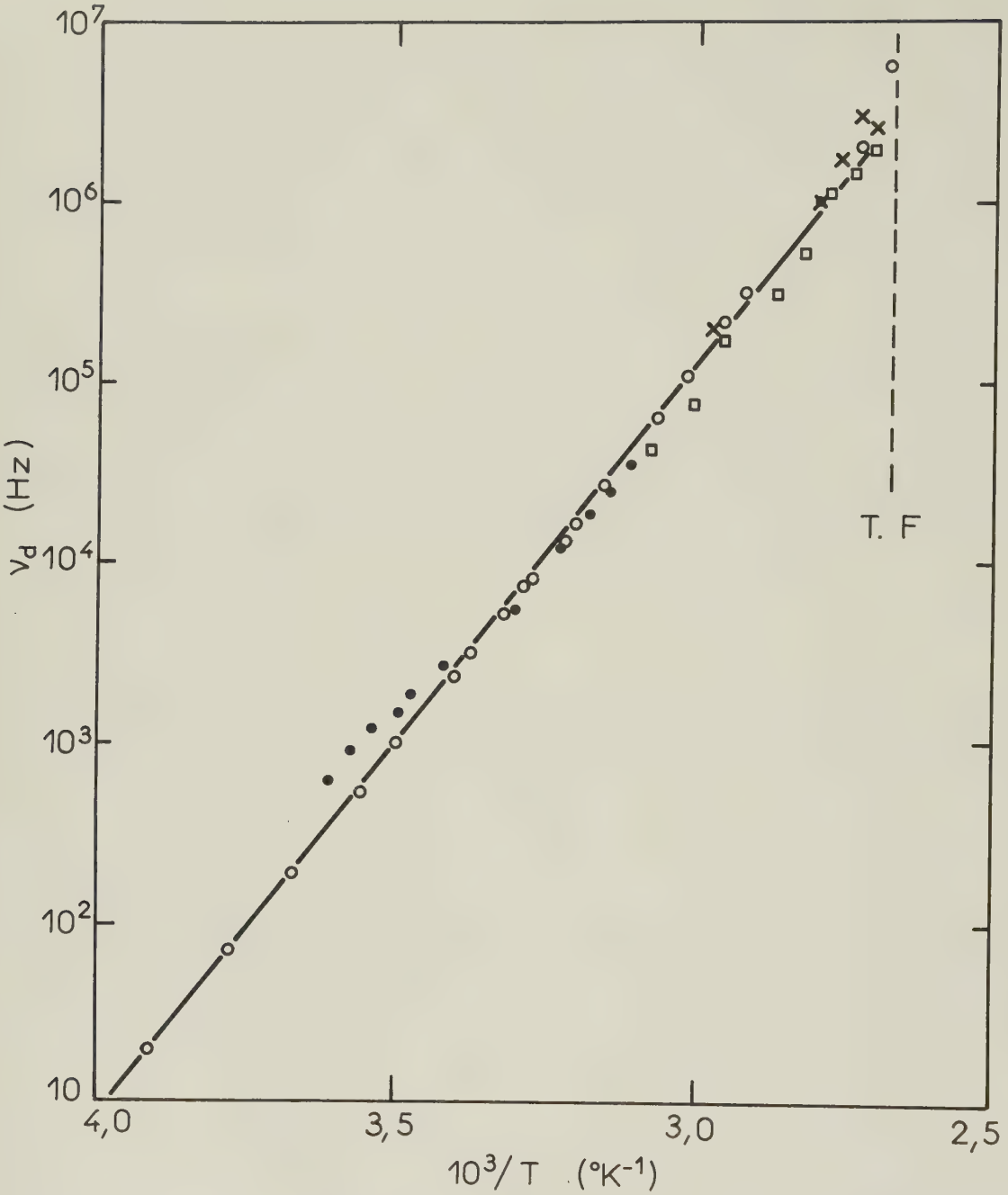


Fig VII-8 : Les fréquences de corrélation ν_d pour le mouvement d'auto-diffusion dans H.M.E. en fonction de l'inverse de la température.

O déduites des mesures de $T_{1\rho}$

X déduites des mesures de T_1

● déduites de la largeur de la raie "large-bande"

□ déduites de la largeur de la raie "haute-résolution"

En utilisant l'équation (5-33) et les résultats expérimentaux de $T_{1\rho}$, nous avons calculé la fréquence de corrélation de l'auto-diffusion $\nu_d = (2\pi\ \tau_d)^{-1}$ dans le domaine de température entre 250° K et 370° K. La figure VII-8 représente la variation de ν_d en fonction de $10^3/T$ (coordonnées semi-logarithmiques). Les valeurs obtenues à partir des mesures de largeur de raie sont également reportées sur le même graphique, ainsi que quelques points obtenus à partir de T_1 et de l'équation (5-26).

L'accord entre les valeurs obtenues par les différentes méthodes est bon, ce qui montre que dans le cas du rétrécissement final du spectre dû à l'auto-diffusion, l'équation (3-7) peut être appliquée avec confiance. La raison probable en est que la forme de la raie de résonance, déjà rétrécie par la réorientation isotrope, change peu quand le rétrécissement supplémentaire dû à la diffusion intervient.

L'enthalpie d'activation du mouvement d'auto-diffusion dans la phase I obtenue à partir des résultats expérimentaux de T_1 et $T_{1\rho}$ est $\Delta H_d = 19,5 \pm 0,5$ kcal-mole^{-1}. Cette valeur est compatible avec les valeurs obtenues par l'analyse du rétrécissement de la raie au § VII-3-2. Elle est aussi en excellent accord avec celles obtenues par la mesure de la vitesse d'écoulement plastique sous contrainte, méthode qui conduit à $\Delta H_d = 19,7 \pm 1$ kcal-mole^{-1} [17], et par l'étude de la diffusion de radiotraceurs qui donne $\Delta H_d = 20,5 \pm 0,5$ kcal-mole^{-1} [18].

Pour des longueurs de saut moléculaire uniformes r, soit ici la distance entre plus proches voisins, le coefficient d'auto-diffusion est relié à τ_d par la relation :

$$D = \frac{r^2}{6\ \tau_d} \qquad (7\text{-}8)$$

La variation du coefficient d'auto-diffusion dans l'HME en fonction de la température vérifie la relation

$$D = 3.10^3 \exp\ (-\ 19,5.10^3/RT) \qquad (7\text{-}9)$$

En particulier, au point de fusion, $D = 1,4.10^{-8}$ cm^2 S^{-1}, valeurs comprises entre celles observées par SHERWOOD [19] pour le cyclohexane (10^{-7}) et le benzène (10^{-9}). Malheureusement, le coefficient d'autodiffusion mesuré par les autres méthodes dans HME n'a pas encore été publié. La comparaison aurait été instructive.

Il est généralement admis que la diffusion dans les cristaux moléculaires procède par migration de lacunes [19]. L'enthalpie d'activation de la diffusion ΔH_d est alors la somme de deux termes, l'enthalpie de formation de lacune ΔH_f et

l'enthalpie de migration des lacunes ΔHm. En première approximation ΔH_f est égal à L_S, la chaleur latente de sublimation. L'enthalpie de migration serait du même ordre de grandeur, mais légèrement inférieure à celle de formation, de sorte que l'on aurait[19]

$$\Delta H_d = \Delta H_f + \Delta H_m \leq 2\ L_S$$

SHERWOOD[19], dans une série de cristaux moléculaires, a trouvé que $\Delta H_d/L_S$ varie de 1,9 à 2,5 environ. En utilisant la valeur de L_S = 10,3 kcal mole^{-1} pour HME[3], et ΔH_d mesuré ci-dessus, nous trouvons un rapport égal à 1,9 et il est par conséquent raisonnable de supposer que la diffusion procède principalement par migration de lacunes. Nous notons que cette relation n'est pas valable pour l'hexaméthyldisilane, si l'on compare l'enthalpie d'activation ΔH_d mesurée par R.M.N.[6] et l'enthalpie de sublimation L_S mesurée par SUGA[20]. On obtient un rapport de l'ordre de l'unité. Ce dernier composé a une entropie de fusion très petite de 2,5 ue[20] comparée à 4,8 ue dans HME. Il a été observé dans d'autres cristaux moléculaires à faible entropie de fusion[18] que la valeur de ΔH_d mesurée par R.M.N. est approximativement la moitié de la valeur mesurée par la méthode des radiotraceurs. Ceci peut être dû à une distribution des temps de corrélation τ_d associée à un mécanisme plus complexe de diffusion. L'hexaméthyldisilane, (mais non HME), serait un autre exemple de ce comportement.

- BIBLIOGRAPHIE -

1) J. TIMMERMANS, J. Chim. Phys., 35, 331, (1938) et J. Phys. Chem. solids. 18, 1, (1961)

2) J.G. ASTON, dans "Physics and chemistry of the organic solid state" D. FOX, M. LABES, A. WEISSBERGER éditeurs, tome I, p. 543, Interscience, (1963)

3) D.W. SCOTT, D.R. DOUSLIN, M.E. GROSS, G.D. OLIVER, H.M. HUFFMAN, J. Am. Chem. Soc., 74, 883, (1952)

4) C.D. WEST, Z. Krist, 88, 195, (1934)

5) T. KOIDE, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2026, (1967)

6) T. YUKITOSHI, H. SUGA, S. SEKI, J. ITOH, J. Phys. Soc. Japan, 12, 506 (1957)

7) H. SUGA, M. SUGISAKI, S. SEKI, Mol. Cryst. 1, 377, (1966)

8) Interatomic distances, L.E. SUTTON Editeur, The Chemical Society, London (1956)

9) S.H. BAUER, J.Y. BEACH, J. Am. Chem. Soc., 64, 1142, (1942)

10) G.W. SMITH, J. Chem. Phys. 42, 4229, (1965)

11) J. DUFOURCQ, B. LEMANCEAU, J. Chim. Phys., 67, 9, (1970)

12) J.G. POWLES, H.S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys., 21, 1704, (1953)

13) L.V. DMITRIEVA, V.V. MOSKALEV, Sov. Phys. Solid. State, 5, 1623, (1964)

14) G. BROT, Chem. Phys. Letters, 3, 319, (1969)

15) H.A. RESING, Mol - Cryst. - Liq. Cryst, 9, 101, (1969)

16) H.C. TORREY, Phys. Rev. 92, 962, (1953)
H.A. RESING, H.C. TORREY, Phys. Rev. 131, 1102, (1963)

17) H.M. HAWTHORNE, J.N. SHERWOOD, Trans - Faraday. Soc., 66, 1783, (1970)

18) J.N. SHERWOOD, Communication privée.

19) J.N. SHERWOOD, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 9, 37, (1969)

20) H. SUGA, S. SEKI, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1088, (1959)

- Chapitre VIII -

ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS QUELQUES DERIVES CHLOROMETHYLES HEXASUBSTITUES DU BENZENE.

VIII-1 - INTRODUCTION

On sait qu'un certain nombre de dérivés du benzène présentent, à l'état cristallin, un désordre orientationnel dynamique autour de l'axe perpendiculaire au plan benzénique. Cette faculté de réorientation semble a priori liée à la symétrie de la molécule et à l'encombrement des substituants. (Le remplacement d'un groupe méthyle par un éthyle dans le méthylpentachlorobenzène empêche la réorientation[1]). C'est ainsi que l'on peut, à partir d'études de relaxation diélectrique en basse fréquence, classer ces composés en quatre catégories.

- Composés ne présentant pas de variation importante de ε_o entre 77°K et la fusion (ε_o : constante diélectrique statique). ε_o reste voisin de n^2 (n : indice de réfraction du solide). Aucune liberté d'orientation du dipôle n'est décelée dans la phase solide.

exemple : éthylpentachlorobenzène
pentaméthylnitrobenzène

- Composés présentant une transition. Au dessous de la transition, $\varepsilon_o \# n^2$, et au dessus $\varepsilon_o >> n^2$, du même ordre de grandeur que dans la phase liquide, ce qui témoigne de la mobilité des molécules dans la phase I du solide.

exemple : 1-2-3-4 tetraméthyldinitrobenzène

- Composés présentant une constante diélectrique élevée témoignant de la réorientation, puis, lorsque la température est abaissée, une variation progressive de ε_o vers un état ordonné "antiferroélectrique"

exemple : 1-2-3 trichlorotriméthylbenzène

1-2 dichlorotetraméthylbenzène

- Composés polaires où ε_o, autant qu'on puisse le suivre, croît toujours lors du refroidissement. Comme dans les précédents, le mouvement moléculaire dans ces composés, révélé par une zone de dispersion, disparaît progressivement. Les molécules se gèlent sans doute dans le désordre.

exemple : pentachlorotoluène.

Dans la référence (1), les composés appartenant à l'une des deux dernières catégories sont tous des dérivés chlorométhylés hexasubstitués du benzène. Ces composés ont la particularité d'être très symétriques du point de vue stérique, car les substituants Cl et CH_3 ont des volumes très semblables. La somme de la liaison carbone - substituant et du rayon de VAN DER WAALS du substituant est 3,56 Å dans le cas du chlore et 3,54 Å dans le cas de CH_3. Par contre, ces substituants diffèrent nettement du point de vue électronique (Cl = 17 électrons, CH_3 = 9 électrons). Les moments dipolaires des molécules non centrosymétriques de cette série sont compris entre 1,8 et 3,9 Debye.

La classification précédente, basée sur des mesures diélectriques ne peut inclure que les composés polaires. Lui échappent les composés les plus symétriques que l'on doit étudier par d'autres méthodes. Le premier, ANDREW[2] a mis en évidence par R.M.N. large bande une réorientation sénaire de même type dans un composé non polaire, l'hexaméthylbenzène[a]. Plus récemment, plusieurs dérivés hexa ou penta substitués du benzène, polaires et non polaires, ont été étudiés par R.M.N. large bande et par relaxation diélectrique sans modifier de manière substantielle les conclusions de WHITE et coll.[1]. Seuls les hexasubstitués stériquement très symétriques montrent l'établissement progressif d'un désordre orientationnel dans le plan de la molécule sans transition brutale. Les deux seules exceptions à cette règle semblent être les chloro et

---

(a) Etant donné sa grande symétrie, l'hexaméthylbenzène devrait se comporter comme un composé du 4ème type de la classification, où la liberté d'orientation apparaît progressivement. L'existence d'un changement de phase du 1er ordre à 116°K peut sembler contradictoire. Mais il n'y a aucune indication à ce jour permettant de penser que ce changement de phase libère la réorientation sénaire. Par contre, il modifie le mouvement de réorientation des groupes méthyles existant déjà à plus basse température.

TABLEAU VIII.1 - Dérivés substitués du benzène où le désordre orientationnel dynamique s'établit progressivement sans variation brusque de l'une des propriétés avec la température.

COMPOSE	Moment dipolaire (Debye)	Etude diélectrique	Enthalpie d'activation par diélectrique (kcal - mole^{-1})	Etude R.M.N	Enthalpie d'activation par R.M.N (kcal - mole^{-1})
Hexasubstitués chlorométhyles					
Hexamethylbenzène	0	-	-	+ [a,b,c]	6,6
Chloro pentaméthyl benzène	1,9	+ [d,e]	10	+ [f]	5,7
12 dichloro 3456 Tétraméthylbenzène	3,0	+ [d,g]	7,7	+ [h]	8,2
13 dichloro 2456 Tétraméthylbenzène		+ [d]	-	-	-
dichlorodurène	0	- -	-	+ [f]	4,7
123 trichloro 456 Triméthylbenzène	3,2	+ [d,g]	10,2	+ [h]	9,5
124 Trichloro 356 Triméthylbenzène	1,9	+ [d,i]	10,6	+ [f]	4,1
Trichloromésitylène	0	- -	-	+ [f]	-
Tétrachloro-O-xylène	3,3	+ [d]	-	-	-
Tétrachloro-m-xylène	1,9	+ [d]	-	-	-
Tétrachloro-p-xylène	0	- -	-	+ [j]	7,2
pentachloro Toluène	1,9	+ [d,i,g]	11,9 [i] - 12,1 [g]	+ [j]	11
hexachlorobenzène	0	-	-	-	-
Autres composés hexasubstitués					
pentachlorobenzène Thiol	0,8	+ [j]	11,8	+ [j]	-
bromopentaméthylbenzène	-	+ [e]	9,3	+ [f]	5,7
Composés pentasubstitués					
chlorodurène	-	+ [e]	8,1	+ [f]	-
fluorodurène	-	+ [k]	16,8	+ [k]	-

a) P.S. ALLEN, A. COWKING, J.Chem. Phys, 47, 4286, (1967)

b) H.W. BERNARD, J.E. TANNER, J.G. ASTON, J. Chem. Phys, 50, 5016, (1969)

c) R. VAN STEENWINCKEL, Z. Naturforsch. 24a, 1526, (1969)

d) A.H.WHITE, B.S. BIGGS, S.O. MORGAN, J.Am. Chem. Soc, 62, 16, (1940)

e) Y. BALCOU, J. MEINNEL, J. Chim. Phys, 63, 114, (1966)

f) M. EVENO, J. MEINNEL, J.Chim. Phys, 63, 108, (1966)

g) C. BROT, I. DARMON, J. Chem. Phys, 53, (1970)

h) C. BROT, I. DARMON, N DAT- XUONG, J. Chim. Phys., 64, 1061, (1967)

i) A. TURNEY, Proceed. I.E.E, A 100, 46, (1953)

j) C. BROT, I. DARMON, J. Chim. Phys, 63, 100, (1966)

k) Y. BALCOU, J. MEINNEL, C.R. Acad. Sci, 266B, 852, (1968)

fluoro durène, composés pentasubstitués qui se comportent de manière analogue. Le tableau VIII-1 répertorie ces études.

Un certain nombre d'études cristallographiques des dérivés chlorométhylés hexasubstitués du benzène à température ambiante mettent en évidence le désordre orientationnel statistique des molécules dans leur plan. Les molécules de ces dérivés ont la forme de disques plats qui, dans le cristal, s'empilent les uns sur les autres. Les centres de molécules voisines dans un même plan forment un hexagone presque régulier et le plan moyen de la molécule n'est que faiblement incliné par rapport à cette base. De l'hexachlorobenzène au chloropentaméthylbenzène, les centres des molécules sont fixes aux noeuds d'un réseau monoclinique P $2_1/C$, avec deux molécules par maille[21] [22] [23][24]. Par contre l'hexaméthylbenzène[25] est triclinique ($P.\bar{1}$) avec une molécule par maille. La différence de structure avec les précédents est minime.

Mis à part l'hexaméthylbenzène[26], ces composés n'ont malheureusement pas fait l'objet d'une étude calorimétrique précise. Toutefois, des mesures d'analyse thermique différentielle[7][17] montrent l'existence d'une transitionthermique entre 370 et 440°K dans tous les composés étudiés sauf le pentachlorotoluène. On ne connait la structure cristalline de la phase haute-température que pour l'hexaméthylbenzène[27]. La maille est orthorhombique, avec quatre molécules, mais l'empilement des molécules et les distances intermoléculaires y diffèrent peu de ce qu'ils sont à température ambiante.

Le chapitre précédent nous a montré qu'il est possible d'obtenir une information plus précise sur la dynamique d'un mouvement moléculaire par l'étude de la relaxation spin-réseau que par l'étude du spectre en régime stationnaire. On peut obtenir en particulier l'enthalpie d'activation et la fréquence du mouvement. Pour suivre la disparition progressive du mouvement de réorientation moléculaire dans un composé du 3ème ou 4ème type de la classification ci-dessus,le temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$ semble bien adapté, puisqu'il est sensible aux mouvements de basse fréquence, et que la limite à sa mesure est donnée par la condition $\tau_c < T_1$[3], où τ_c est la fréquence de corrélation du mouvement. A ce jour, seul l'hexaméthylbenzène a fait l'objet d'une telle étude[4][5][6] (a). Afin de permettre une comparaison entre les mesures diélectriques et R.M.N., nous avons étudié les temps de relaxation spin réseau T_1 et $T_{1\rho}$ dans le 1-2-3 trichlorotriméthylbenzène, dont la relaxation diélectrique, étudiée en détail par BROT et DARMON[7],

(a) Malheureusement, $T_{1\rho}$ n'a pas été mesuré au voisinage de la transition à 116°K.

fait apparaître qu'une large distribution des temps de corrélation est nécessaire pour décrire le mouvement moléculaire, en particulier quand celui-ci est lent. Nous avons également étudié deux autres dérivés : le tetrachloroparaxylène (T.C.P.X.) et le dichlorodurène (D.C.D.) pour lesquels les mesures de relaxation diélectrique ne sont pas possibles, puisque ces composés ne sont pas polaires. La comparaison des mouvements du dérivé polaire et des dérivés non-polaires devrait faire apparaître l'effet du dipôle sur la mise en ordre orientationnelle.

VIII-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION -

VIII-2-1 - Les mesures

Le T.C.T.M.B.[a] a été synthétisé par M.DAT-XUONG (Laboratoire des substances naturelles - 91 - Gif-sur-Yvette) par chloration du 1-2-3 triméthylbenzène et purifié par recristallisations successives dans l'hexane.

Le T.C.P.X.[a] est un produit commercial (Koch-Light Ltd). Il a été recristallisé plusieurs fois dans le tétrachlorure de carbone.

Le D.C.D.[b] a été préparé par chloration du durène, et purifié par fusion de zone. Il contient environ 1 % d'impuretés, essentiellement sous la forme de chlorodurène, dont les propriétés physiques sont très semblables.

Les temps de relaxation nucléaires T_1 et $T_{1\rho}$ ont été mesurés par les méthodes d'impulsion, à l'aide des séquences décrites aux § IV-3-a et IV-4-c respectivement. La fréquence de résonance $\nu_o = \omega_o/2\pi$ était de 14,3 MHz. De plus, une série de mesures a été effectuée sur le T.C.P.X. à 10 MHz afin d'étudier la variation de T_1 avec la fréquence. Les amplitudes du champ de radiofréquence H_1 utilisées lors de la mesure de $T_{1\rho}$, comprises entre 5 et 8 G sont indiquées sur les figures montrant les résultats. Les mesures ont été effectuées pour chacun des échantillons sur tout le domaine des températures s'étendant

---

(a) Nous remercions Madame DARMON, (Laboratoire de Chimie Physique - Faculté des Sciences - 91 - Orsay) qui nous a aimablement donné ces deux produits. Les échantillons sont identiques à ceux sur lesquels elle a effectué les études de R.M.N. large bande et de relaxation diélectrique.

(b) Nous remercions Monsieur MEINNEL, (Laboratoire de Physico-Chimie structurale, Faculté des Sciences - 35 - Rennes) qui nous a envoyé le D.C.D.

de 77°K au point de fusion. Toutefois, il ne nous a pas été possible de mesurer $T_{1\rho}$ lorsque celui-ci devient long (>1 sec). L'impulsion de radiofréquence appliquée pendant une telle durée chauffe l'échantillon, ce qui introduit une grande incertitude sur la mesure de la température.

Afin d'accroître le coefficient de remplissage, certaines séries de mesures ont été effectuées sur une pastille obtenue par compression de la poudre, sur laquelle on a enroulé directement la bobine détectrice. Nous avons vérifié que la relaxation due à l'oxygène adsorbé sur les cristallites (cf. § V-1) ne modifie pas les résultats, en effectuant également les mesures sur un échantillon de D.C.D. dégazé pendant 24 heures et scellé sous vide. Les résultats sont identiques.

Toutes les mesures effectuées à haute-température (>373°K) l'ont été sur des échantillons scellés sous vide. Malgré cette précaution, les produits sont sensiblement altérés après une série de mesures au voisinage de la fusion, ce qui explique sans doute la plus grande dispersion des mesures dans ce domaine de températures.

Un des échantillons de T.C.T.M.B. a donné des résultats sensiblement différents, montrant une enthalpie d'activation apparemment plus faible, et une valeur du minimum de T_1 plus élevée, ce qui peut s'interpréter par une distribution des temps de corrélation plus large[8]. Après recristallisation dans l'hexane, ce produit est revenu dans la norme, ce qui met en évidence une propriété des impuretés.

On analyse habituellement les temps de relaxation spin-réseau nucléaires T_1 à l'aide de la théorie de B.P.P. (cf. Chapitre V). Puisque dans tout le domaine de températures étudié, $H_1 >> H_{loc}$ (où H_{loc}^2 = 1/3 du second-moment), $T_{1\rho}$ peut être traité de la même façon (cf. § V-6). Les hypothèses principales sont que le mouvement peut être décrit à chaque température par un seul temps de corrélation τ_c, et par une fonction de corrélation exponentielle. On obtient alors, pour la relaxation due aux interactions dipolaires intramoléculaires :

$$(T_1)^{-1} = K \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right) \qquad (8\text{-}1)$$

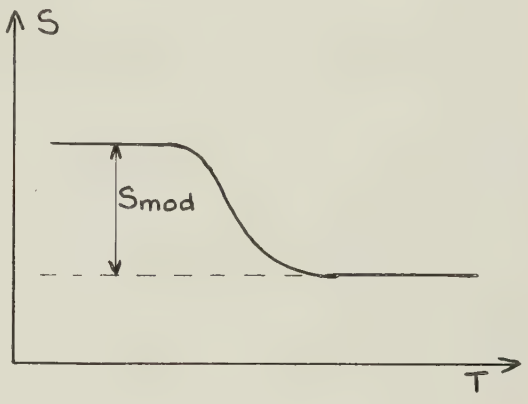
$$(T_{1\rho})^{-1} = \frac{K}{2} \left(\frac{3\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right) \qquad (8\text{-}2)$$

où $\omega_o = -\gamma H_o$, $\omega_1 = -\gamma H_1$ et où K dépend du type de mouvement. Un minimum de T_1 a lieu lorsque $\omega_o \tau_c \sim 0{,}62$ et un minimum de $T_{1\rho}$ lorsque $\omega_1 \tau_c \sim 0{,}50$.

L'évaluation détaillée des fonctions de corrélation du mouvement des protons d'une molécule hexagonale qui se réoriente autour de l'axe perpendiculaire à son plan est difficile, particulièrement pour la contribution intermoléculaire. Pour un échantillon polycristallin, et quel que soit le type de mouvement, on peut prendre avec une bonne approximation[9]

$$K = 2\,\gamma^2\,S_{mod}/3 \qquad (8\text{-}3)$$

où S_{mod} est la partie du second moment apparent qui disparaît sous l'influence du mouvement considéré, et qui inclue à la fois les contributions intra et intermoléculaires.



VIII-2-2 - Le 1.2.3. trichlorotriméthylbenzène

La figure VIII-1 représente en coordonnées semi-logarithmiques les résultats expérimentaux de T_1 et $T_{1\rho}$ en fonction de $10^3/T$. Le caractère marquant de ces résultats dans le domaine de température étudié est l'existence d'un minimum accentué pour chacun des temps de relaxation, attribuable à la réorientation moléculaire autour de l'axe pseudo-sénaire.

La variation du second moment apparent associée à ce mouvement est de 6,8 G^2 [10]. En utilisant cette valeur pour S_{mod} dans les équations (8-1), (8-2) et (8-3), nous estimons les minima à $(T_1)_{min}$ = 20 msec, et $(T_{1\rho})_{min}$ = 0,16 msec. Ils correspondent à des fréquences de corrélation du mouvement de 23 MHz et 60 KHz respectivement. Les valeurs expérimentales sont 27 msec et 0,67 msec respectivement. Pour T_1, l'accord entre la valeur calculée et la valeur expérimentale n'est pas déraisonnable étant donné le caractère approximatif de l'estimation théorique. D'autre part, le minimum de $T_{1\rho}$ et le point milieu du rétrécissement du spectre large bande sont observés approximativement à la même température. Or, on se souvient que le minimum de $T_{1\rho}$ et le rétrécissement du spectre sont observés lorsque la fréquence de corrélation du mouvement est respectivement $\nu_c = (\gamma/\pi)\,H_1$ et $\nu_c = (\gamma/2\pi)\,\delta H$. Puisque δH et H_1 sont du même ordre de grandeur, le minimum de $T_{1\rho}$ et le rétrécissement du spectre devraient donc être observés à des fréquences voisines, et s'ils sont imputables à un même mouvement, à des températures voisines.

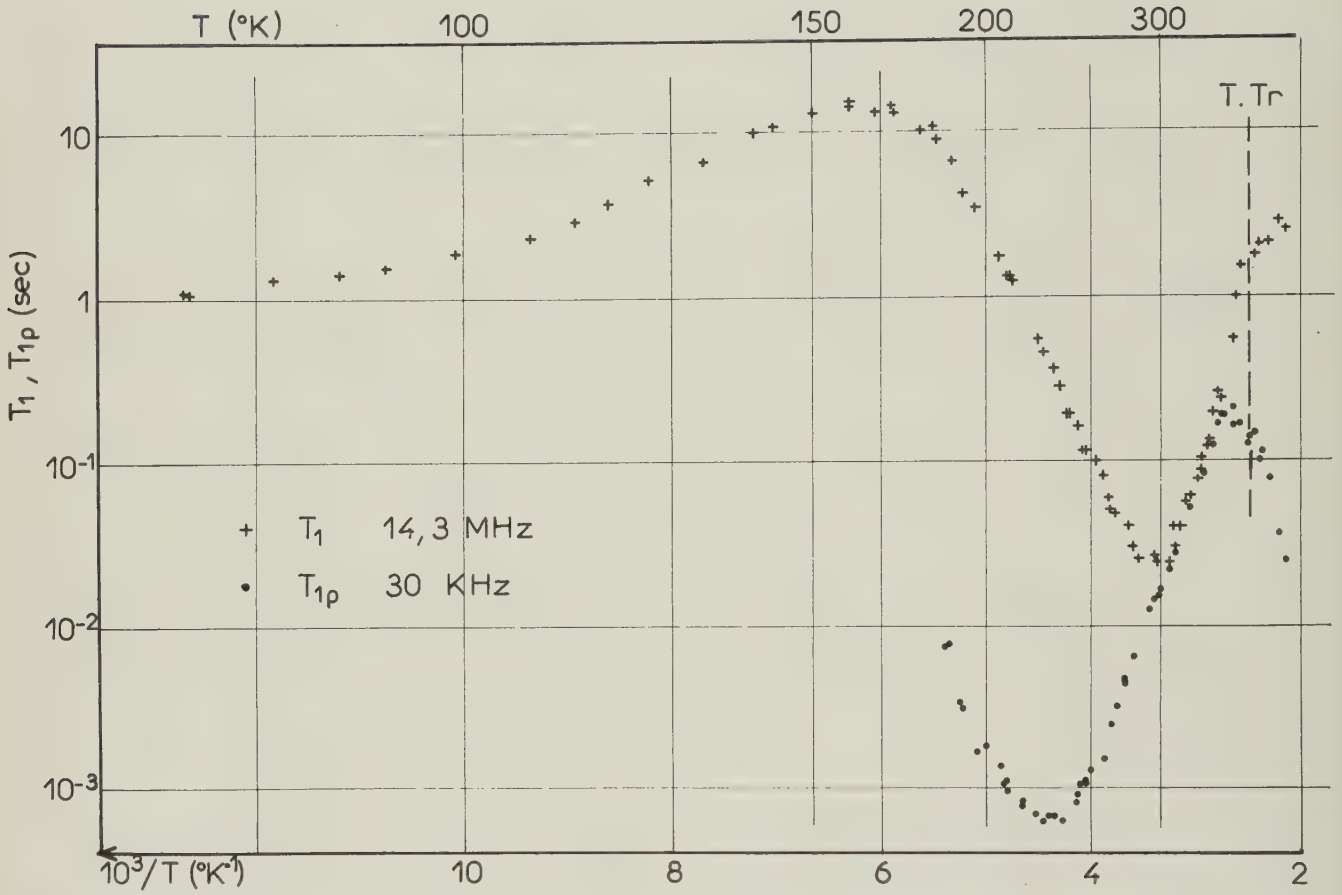


Figure VIII-1 - Les temps de relaxation spin réseau T_1 et $T_{1\rho}$ dans T.C.T.M.B. en fonction de l'inverse de la température.

C'est ce que l'on observe. Ceci confirme que la relaxation doit être attribuée, de part et d'autre des minima, à la réorientation pseudo-sénaire de la molécule.

Nous notons que l'accord entre valeur calculée et valeur expérimentale est bien meilleur pour le minimum de T_1 que pour celui de $T_{1\rho}$. Le rapport des valeurs expérimentales $(T_1)_{min}$ à $(T_{1\rho})_{min}$ est de 40, alors que le rapport théorique correspondant à nos valeurs de H_o et de H_1 est de 126. Cette différence est trop grande pour être explicable uniquement par un champ local non strictement négligeable devant H_1. La forme de la courbe au voisinage du minimum de $T_{1\rho}$ apparaît également comme inhabituellement large. Enfin, les pentes des courbes, de part et d'autre des minima de T_1 et $T_{1\rho}$ varient dans de grandes proportions, allant de 11,2 kcal.mole^{-1} au dessus du minimum de T_1 à environ 6 kcal.mole^{-1} au dessous du minimum de $T_{1\rho}$. Ce résultat est en contradiction avec la théorie de B.P.P. qui prévoit des pentes égales (en valeur absolue) pour toutes les parties linéaires. Ces constatations suggèrent qu'un seul temps de corrélation est insuffisant pour décrire les résultats de la relaxation. Une distribution des temps de corrélation serait mieux appropriée[8]. Une distribution du type COLE et COLE[11] a été introduite par BROT et DARMON[7] pour rendre compte des résultats de la relaxation diélectrique dans ce composé. La largeur de cette distribution, faible à 260°K, subit un accroissement rapide au dessous de 200°K. Le minimum de T_1 a lieu à 292°K, température à laquelle les mesures diélectriques indiquent une distribution étroite des τ_c. A cette température, elles indiquent $\alpha \sim 0,1$ où α est le paramètre décrivant la largeur de la distribution de COLE et COLE, et $\alpha = 0$ correspond à un seul temps de corrélation. [α a la même signification que dans la référence (7), par contre $\alpha = 1 - \gamma$, où γ est le paramètre utilisé pour décrire la largeur de la distribution dans la référence (8)]. Le minimum de $T_{1\rho}$ a lieu vers 228°K où, selon les résultats des mesures diélectriques, $\alpha \sim 0,2$.

Ainsi que nous l'avons précédemment mentionné, les minima de T_1 et $T_{1\rho}$ ont lieu quand les temps de corrélations sont tels que $\omega_o\tau_c = 0,6$ et $\omega_1\tau_c = 0,5$ respectivement. Ces relations changent peu pour différents modèles de mouvements, et pour la plupart des distributions analytiques de temps de corrélation habituellement employées[8], pourvu que τ_c soit pris comme le temps de corrélation correspondant au maximum de la distribution. En utilisant ces deux relations et en supposant que τ_c varie suivant une loi d'ARRHENIUS, nous pouvons calculer une enthalpie d'activation du mouvement, à partir du déplacement en température des deux minima, à l'aide de la relation :

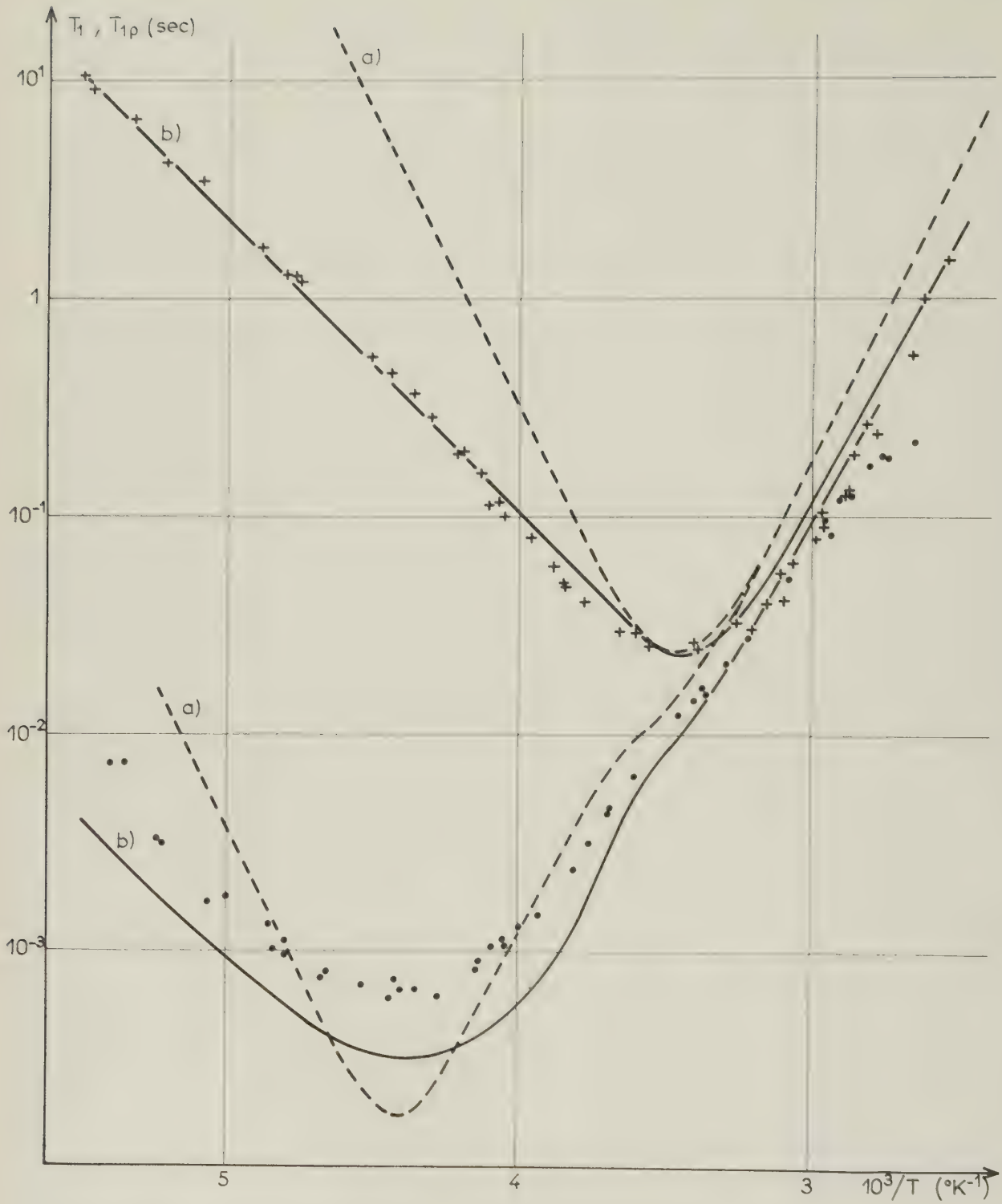


Figure VIII-2 - Essai de paramétrage des résultats de la relaxation nucléaire dans T.C.T.M.B. a) à l'aide de la théorie de B.P.P., b) à l'aide de cette théorie modifiée par l'introduction d'une fonction de distribution des temps de corrélation.

$$\Delta H = R \frac{\delta(\text{Log } \tau_c)}{\delta(1/T)} \qquad (8\text{-}4)$$

L'enthalpie d'activation obtenue à l'aide de (8-4) est beaucoup plus plausible que celle obtenue en mesurant la pente de la courbe Log $T_1 = f(1/T)$ de part et d'autre du minimum, puisque cette pente est fonction de la largeur de la distribution[8]. L'enthalpie d'activation dérivée de l'analyse du rétrécissement du spectre varie également avec la distribution.

Nous trouvons $\Delta H = 12{,}5 \pm 1$ kcal.mole^{-1}. Cette valeur est supérieure à celles obtenues à partir des mesures diélectriques[7] : $\Delta H = 10{,}2 \pm 0{,}4$ kcal. mole^{-1}, et à partir de l'analyse de la diminution de la largeur du spectre large bande[12] : $\Delta H = 9{,}5 \pm 1$ kcal.mole^{-1}.

En utilisant la valeur de l'enthalpie d'activation calculée ci-dessus et en déterminant la valeur du coefficient K apparaissant dans les équations (8-1) et (8-2) à l'aide du minimum expérimental de T_1, il est possible de calculer T_1 et $T_{1\rho}$ en fonction de la température tels qu'ils sont prévus par la théorie de B.P.P. utilisant un seul temps de corrélation. Ces résultats sont portés sur la figure VIII-2 (courbe en trait discontinu) et mettent en évidence, par comparaison avec les résultats expérimentaux, l'influence de la distribution des temps de corrélation.

En supposant une distribution des temps de corrélation du type COLE et COLE, il est possible d'établir une expression de $T_{1\rho}$ à partir de la formule (8-2), par transposition de la méthode déjà utilisée par CONNOR[8] pour calculer l'expression de T_1. On obtient (voir annexe 3) :

$$(T_1)^{-1} = \frac{K}{2\omega_o} \left[\frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\text{ch}\left[(1-\alpha)\,\text{Log}\,\omega_o\tau_c\right] + \sin(\alpha\pi/2)} + 2\,\frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\text{ch}\left[(1-\alpha)\,\text{Log}\,2\omega_o\tau_c\right] + \sin(\alpha\pi/2)} \right] \qquad (8\text{-}5)$$

$$(T_{1\rho})^{-1} = \frac{K}{4} \left[\frac{3}{2\omega_1} \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\text{ch}\left[(1-\alpha)\text{Log}\,2\omega_1\tau_c\right] + \sin(\alpha\pi/2)} + \frac{5}{\omega_o} \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\text{ch}\left[(1-\alpha)\text{Log}\,\omega_o\tau_c\right] + \sin(\alpha\pi/2)} + \frac{1}{\omega_o} \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\text{ch}\left[(1-\alpha)\text{Log}\,2\omega_o\tau_c\right] + \sin(\alpha\pi/2)} \right] \qquad (8\text{-}6)$$

En supposant qu'il n'y a pas de distribution significative des temps de corrélation au minimum de T_1, on peut retrouver le rapport expérimental de $(T_1)_{min}$ / $(T_{1\rho})_{min}$ en introduisant, à la température du minimum de $T_{1\rho}$, soit 228°K, une distribution dont la largeur est caractérisée par $\alpha \sim 0{,}6$.

Pour un temps de corrélation le plus probable τ_c obéissant à une loi d'ARRHENIUS, et une distribution de largeur α constante, l'équation (8-5) prévoit, de part et d'autre du minimum de T_1 , une variation linéaire de Log T_1 en fonction de 1/T, la pente étant égale, en valeur absolue à $(1-\alpha)\Delta H$. Aux températures supérieures à celle du minimum de T_1, la courbe expérimentale donne un $(1-\alpha)\Delta H$ de 11,2 kcal.mole^{-1}, soit, en utilisant la valeur de ΔH = 12,5 kcal.mole^{-1} déterminée ci-dessus, $\alpha \sim 0{,}1$. On peut expliquer la différence entre $(T_1)_{min}$ calculé et $(T_1)_{min}$ expérimental par une largeur de distribution $\alpha \sim 0{,}2$ à cette température de 292° K. Enfin, au-dessous du minimum de T_1 (domaine 200 - 250° K), la pente de la courbe expérimentale donne $(1-\alpha)\Delta H$ = 6,8 kcal.mole^{-1}, d'où α = 0,45. Une analyse similaire peut être faite pour $T_{1\rho}$. La pente entre 250 et 285° K conduit à $(1-\alpha)\Delta H$ = 8,8 kcal.mole^{-1}, soit $\alpha \sim 0{,}3$. Tout ceci est en accord avec un élargissement de la fonction de distribution lorsque la température diminue.

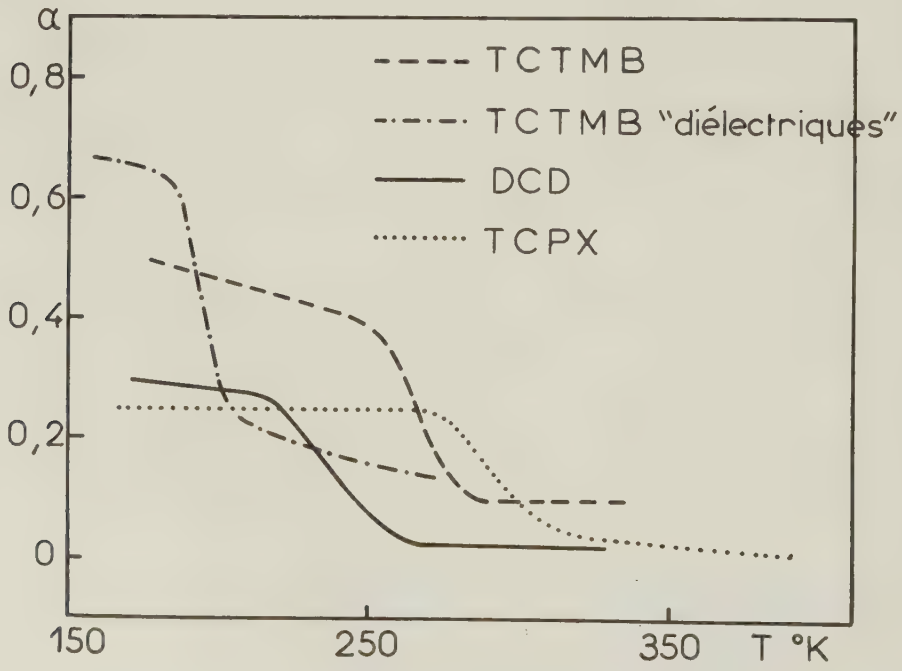


Figure VIII-3 - Le paramètre γ de la fonction de distribution en fonction de la température dans les divers composés. Les résultats "T.C.T.M.B. diélectriques" sont ceux de BROT et DARMON[7].

Dans le domaine de température où la relaxation est attribuable à la réorientation pseudo-sénaire (de 180 à 400° K), nous avons tenté de paramétrer les résultats expérimentaux à l'aide des formules (8-5) et (8-6). Le paramétrage représenté sur la figure VIII-2, (courbes en trait plein) a été obtenu à l'aide de la variation de α en fonction de la température montrée figure VIII-3[+]. L'influence de la distribution des temps de corrélation sur les temps de relaxation est significative. Elle permet de paramétrer assez exactement T_1 sur tout le domaine de température envisagé. Elle permet également de rendre compte de la forme élargie du minimum de $T_{1\rho}$. Toutefois, un désaccord persiste, aux basses températures, entre valeurs expérimentales et calculées de $T_{1\rho}$. Ce désaccord pourrait être effacé en introduisant à ces températures une distribution plus large ($\alpha \sim 0{,}6$ au lieu de 0,5), mais le désaccord apparaîtrait alors, très prononcé, sur les valeurs de T_1. Nous pensons qu'il faut attribuer cette difficulté à la forme de la fonction de distribution choisie. Il est probable qu'une petite variation de forme changerait le rapport $T_1/T_{1\rho}$, mais, pour être significative, une étude de la forme de la fonction de distribution nécessiterait d'être confrontée à des mesures de T_1 et de $T_{1\rho}$ à diverses fréquences ω_o et ω_1 que nous n'avons pu effectuer.

Nous observons, (figure VIII-3), une variation rapide de α dans un domaine limité de température (250 - 280° K). Les mesures de α par relaxation diélectrique [7], également représentées sur la figure, mettent en évidence une telle variation, mais à une température nettement plus basse (185 - 210° K). Le domaine de température dans lequel nous observons ce changement rapide de α correspond assez bien à celui où une transition est observée par analyse thermique différentielle et où apparaissent les premiers indices d'une surstructure par rayons X [23]. Il est possible que dans ce domaine, l'hypothèse d'un comportement des temps de corrélation obéissant à une loi d'ARRHENIUS soit assez largement erronée.

Au-dessous de 170° K, un mécanisme de relaxation supplémentaire apparait pour T_1. Nous l'attribuons à la réorientation des groupes méthyles. Le domaine de températures dans lequel les mesures ont été faites (77 - 170° K) correspond à $\omega_o \tau_m << 1$ (τ_m : temps de corrélation pour la réorientation des méthyles), et

---

[+] Nous remercions Monsieur B. CLIN pour l'établissement des programmes.

VIII-2-3 - Le dichlorodurène

Les résultats expérimentaux obtenus pour T_1 et $T_{1\rho}$ dans le dichlorodurène sont montrés sur la figure VIII-4. Les courbes ont la même allure générale que dans le T.C.T.M.B. De nouveau, les courbes de T_1 et $T_{1\rho}$ ne sont pas symétriques de part et d'autre des minima prononcés témoignant de la réorientation des molécules dans leur plan. Nous utilisons la position des minima de T_1 et $T_{1\rho}$ pour calculer, à l'aide de (8-4), la valeur de l'enthalpie d'activation de ce mouvement. Nous obtenons $\Delta H = 8,6 \pm 0,6$ kcal.mole^{-1}, ce qui est en accord raisonnable avec la pente de la courbe log T_1 en fonction de T^{-1} au-dessus du minimum, qui est de $9,6 \pm 1$ kcal.mole^{-1}. En-dessous du minimum de T_1, la pente correspond à 6,3 kcal.mole^{-1}. La pente de la courbe log $T_{1\rho} = f(T^{-1})$ au-dessus de son minimum conduit à 7,0 kcal.mole^{-1}, et juste au-dessous du minimum donne 5,0 kcal.mole^{-1}. De nouveau, nous interprétons cette variation des pentes comme l'indice de l'existence d'une fonction de distribution des temps de corrélation.

L'étude en R.M.N. large-bande du dichlorodurène est due à EVENO et MEINNEL[15]. En utilisant, d'après les résultats de ces auteurs, $S_{mod} = 8,9\ G^2$, nous calculons à l'aide des équations (8-1) et (8-3) une valeur du minimum de T_1 égale à 14 msec, en raisonnable accord avec la valeur expérimentale qui est 25 msec. Le rapport calculé entre les minima de T_1 et $T_{1\rho}$ à partir des équations (8-1) et (8-2), et pour nos valeurs de H_o et de H_1 est de 110 alors que le rapport observé n'est que de 50. Les mesures diélectriques ne peuvent plus nous venir en aide dans ce composé non polaire pour le choix d'une fonction de distribution des temps de corrélation, mais puisque le comportement de T_1 et de $T_{1\rho}$ est très similaire à celui observé dans T.C.T.M.B., nous faisons de nouveau l'hypothèse d'une distribution du type COLE et COLE dont la largeur varie avec la température. Nous pouvons justifier dans une certaine mesure ce choix, de préférence à une fonction de distribution du type COLE et DAVIDSON[16] de largeur indépendante de la température. Cette fonction conduirait également à des courbes de T_1 et $T_{1\rho}$ dissymétriques par rapport aux minima[8], mais prévoit que la pente observée pour $T_{1\rho}$ dans la région où $\omega_1 \tau_c << 1$ est égale à celle de T_1 dans la région où $\omega_o \tau_c << 1$, et égale à l'enthalpie d'activation. Or, la pente observée pour $T_{1\rho}$ dans ces conditions est nettement plus petite. Une autre preuve de l'existence d'une distribution des temps de corrélation se déduit des mesures large-bande, qui conduisent à une valeur apparemment faible de l'enthalpie d'activation, $\Delta H = 4,7$ kcal.mole^{-1} [15], montrant ainsi qu'une telle distribution existe dans la région du rétrécissement du spectre, aux alentours de 175° K.

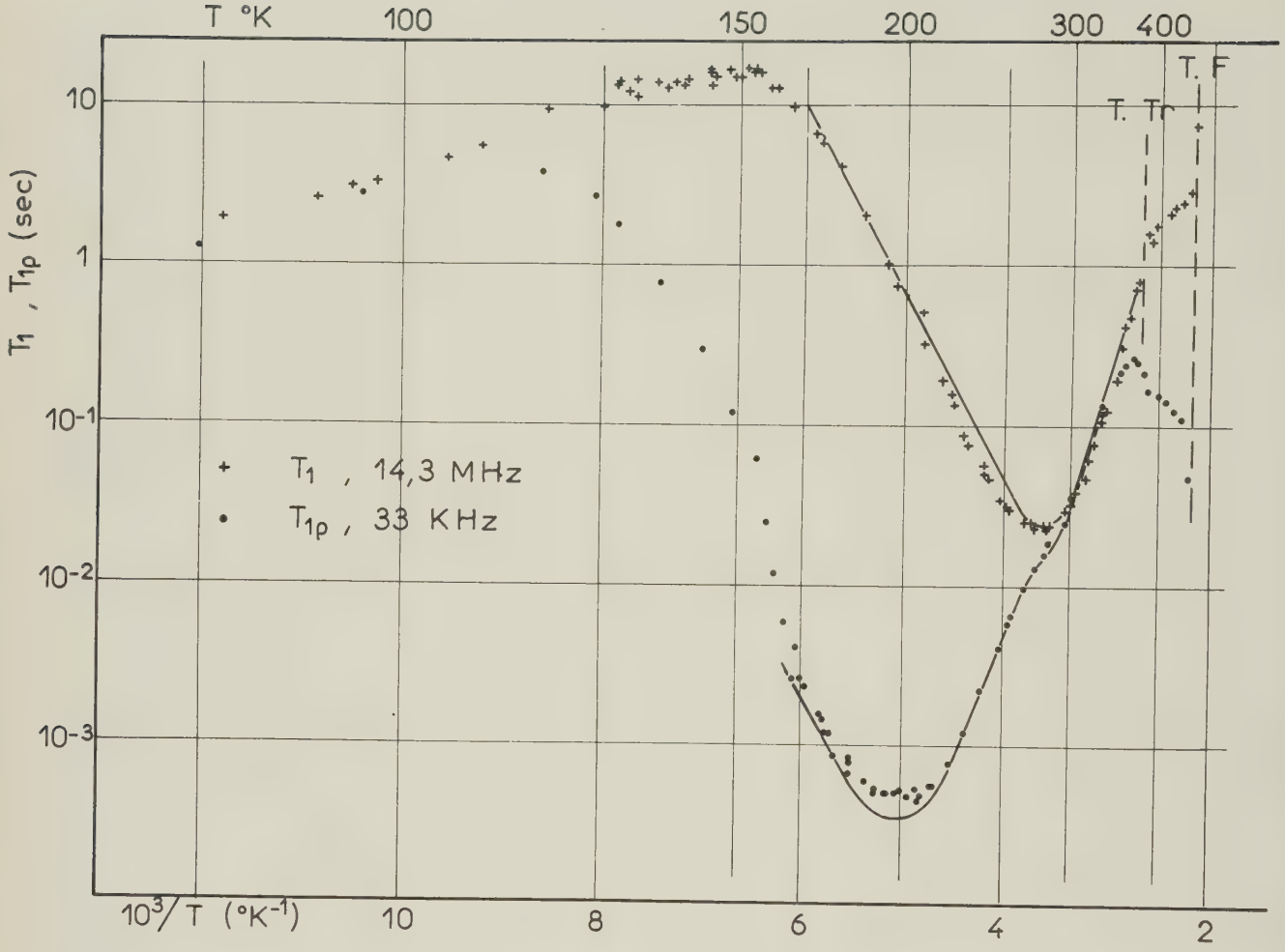


Figure VIII-4 - Les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ dans D.C.D. en fonction de l'inverse de la température. Les courbes en trait plein représentent le paramétrage obtenu en introduisant une fonction de distribution.

Le paramétrage des résultats expérimentaux entre 170 et 375° K à l'aide d'une fonction de distribution du type COLE et COLE est montré sur la figure VIII-4. Il a été obtenu à l'aide de la variation du paramètre de largeur α en fonction de la température représentée sur la figure VIII-3. De nouveau, nous observons un domaine de température où la variation de α est relativement rapide. Eu égard à l'hypothèse faite sur la forme de la fonction de distribution, le paramétrage est satisfaisant.

La réorientation des groupes méthyles est responsable de la relaxation aux plus basses températures, déterminant T_1 au-dessous de 150° K et $T_{1\rho}$ au-dessous de 100° K. La courbe $\log T_{1\rho} = f(T^{-1})$ est linéaire entre 80 et 140° K, et la pente de la droite conduit à une enthalpie d'activation de 1,0 kcal.mole^{-1} que l'on associe à ce mouvement.

Une transition thermique de faible enthalpie a été observée par analyse thermique différentielle vers 148° K[17]. Nous n'observons pas d'anomalie des temps de relaxation à cette température. Par contre, autour de 165° K, la pente de la courbe représentant $T_{1\rho}$ montre une variation rapide. Il n'y a pas de changement brutal dans le temps de corrélation du mouvement pseudo-sénaire, mais au-dessous de cette température, la pente de la courbe $\log T_{1\rho} = f(T^{-1})$ est accrue, ce qui correspond à une plus grande enthalpie d'activation ou un changement rapide dans la largeur de la distribution. La variation de $\log T_{1\rho}$ dans cette région n'est pas linéaire. La diffraction des rayons X met en évidence un désordre d'orientation des molécules dans leur plan à la plus basse température d'étude : 122° K[18]. Ce résultat est en bon accord avec notre observation d'un mouvement de réorientation très lent ($\tau_c \sim 0{,}5$ sec) à cette température.

La transition thermique haute-température se situe vers 375° K[17]. A cette température, nous observons une discontinuité de T_1, suivie d'une décroissance de la pente de la courbe $\log T_1 = f(T^{-1})$ qui conduit à une nouvelle enthalpie d'activation de 3,1 kcal.mole^{-1}. Comme dans T.C.T.M.B., l'apparition d'un nouveau mouvement influence $T_{1\rho}$ au-dessus de 365° K. Ce mouvement n'est pas affecté par la transition et possède une enthalpie d'activation d'environ 4,5 kcal.mole^{-1}.

VIII-2-4 - LE TETRACHLOROPARAXYLENE

La variation de T_1 et $T_{1\rho}$ en fonction de la température, représentée sur la figure VIII-5, montre la même allure générale que dans les composés précédents. Les minima prononcés de T_1 et $T_{1\rho}$ sont attribués à la réorientation pseudo-sénaire de la molécule dans son plan. Les mesures du temps de relaxation spin-réseau T_1 de ce produit ont été faites à 10 et 14,3 MHz et l'on a ainsi vérifié

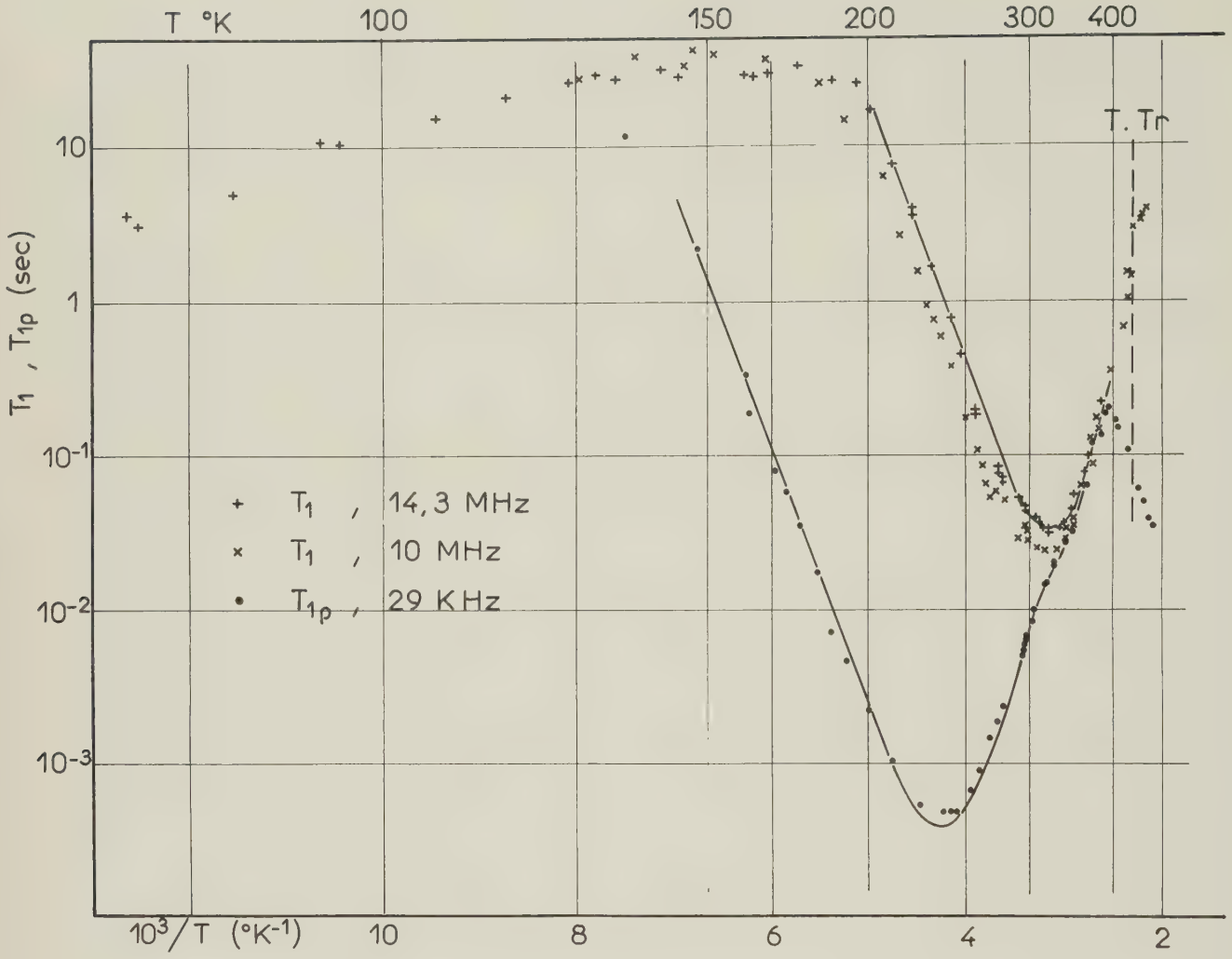


Figure VIII-5 - Les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ dans T.C.P.X. en fonction de l'inverse de la température. Les courbes en trait plein représentent le paramétrage obtenu en introduisant une fonction de distribution.

la variation de T_1 en ω_o^2 au-dessous de son minimum, et son indépendance au-dessus, ce qui est en accord avec la théorie générale de B.P.P. De part et d'autre des minima, les courbes log T_1 et log $T_{1\rho}$ varient linéairement en fonction de T^{-1}, ce qui suggère que les temps de corrélation obéissent à une loi d'ARRHENIUS. La position des minimas de T_1 et $T_{1\rho}$ permet de calculer, à l'aide de (8-4), l'enthalpie d'activation de la réorientation de la molécule dans son plan. On obtient $\Delta H = 10,5 \pm 1,5$ kcal.mole^{-1}. Ceci est en accord avec la pente de log T_1 et de log $T_{1\rho}$ au-dessus du minimum de T_1, pente qui conduit à une valeur de l'enthalpie d'activation à 11 ± 1 kcal.mole^{-1}. Cette égalité suggère que dans T.C.P.X., au-dessus de 350° K, et jusqu'à la température de transition 437° K, le mouvement est correctement décrit par un seul temps de corrélation. De nouveau, la courbe log $T_1 = f(T^{-1})$ n'est pas symétrique par rapport à la température du minimum et la pente n'est plus que de 8 kcal.mole^{-1} au-dessous de 300° K. La pente de la courbe log $T_{1\rho}$ est aussi égale à 8 kcal.mole^{-1} de part et d'autre du minimum de $T_{1\rho}$ de sorte que l'on peut s'attendre à une fonction de distribution des temps de corrélation de largeur constante au-dessous de 300° K. Dans l'hypothèse d'une distribution du type COLE et COLE, ces pentes sont compatibles avec un paramètre $\alpha = 0,25$.

En prenant $S_{mod} = 3,05\ G^2$ d'après BROT et DARMON[19], le minimum de T_1 est calculé à l'aide des équations (8-1) et (8-3). On obtient $(T_1)_{min} = 43$ msec, ce qui s'accorde assez bien avec la valeur observée qui est de 35 msec. Le rapport $(T_1)_{min}/(T_{1\rho})_{min}$ calculé en l'absence de distribution pour nos valeurs de H_o et de H_1 est égal à 130, de nouveau nettement supérieur à la valeur observée qui n'est que de 70. En supposant le paramètre $\alpha = 0$ à la température du minimum de T_1, le rapport expérimental $(T_1)_{min}/(T_{1\rho})_{min}$ est compatible avec l'existence d'une fonction de distribution de paramètre $\alpha = 0,3$ à la température du minimum de $T_{1\rho}$, soit 235° K, ce qui est en bon accord avec la valeur du paramètre α dans ce domaine de température déterminé à partir des pentes des courbes log T_1 et log $T_{1\rho}$. Enfin, l'analyse du rétrécissement du spectre large-bande, observé entre 150 et 240° K, conduit à une valeur de l'enthalpie d'activation apparente pour le mouvement pseudo-sénaire de $7,2 \pm 0,8$ kcal.mole^{-1} [12] en accord avec l'existence d'une fonction de distribution des temps de corrélation de largeur $\alpha \sim 0,3$ à ces températures.

Le paramétrage des résultats expérimentaux montré sur la figure VIII-6 a été obtenu dans l'hypothèse d'une fonction de distribution des temps de corrélation du type COLE et COLE. La largeur de cette distribution, montrée figure VIII-3 est constante ($\alpha = 0,25$) au-dessous de 270° K. Comme dans les autres

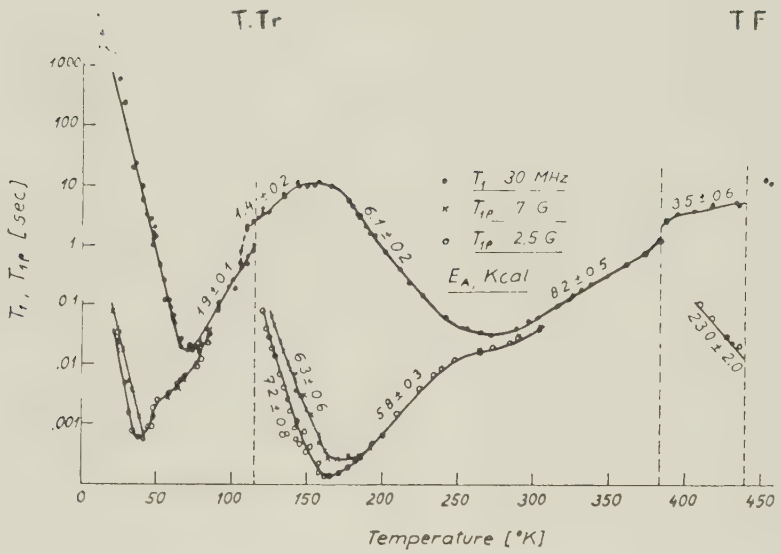


Figure VIII-6 - Les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ et les enthalpies d'activation dans H.M.B. en fonction de la température d'après BERNARD, TANNER et ASTON[5].

composés, on observe un domaine de variation rapide du paramètre α, compris ici entre 270 et 320° K. Au-dessus de cette température, la distribution devient très étroite et peut être décrite par un seul temps de corrélation. Dans le T.C.P.X., la réorientation pseudo-sénaire peut être suivie continuement sur un très large domaine de température s'étendant de 135 à 437° K.

Au-dessous de 130° K, T_1 est déterminé par la réorientation des groupes méthyles et la pente de la courbe $\log T_1 = f(T^{-1})$ conduit à une enthalpie d'activation d'environ 1 kcal.mole^{-1} pour ce mouvement. Les courbes représentant la variation des temps de relaxation à basse température ne montrent aucun indice de l'existence d'une transition à ces températures.

Une transition thermique haute température est observée à 437° K par analyse thermique différentielle[17]. Au-dessus de cette température, T_1 est encore déterminé par le mouvement de réorientation de la molécule dans son plan. L'enthalpie d'activation associée à ce mouvement n'est plus que de 3,3 kcal.mole^{-1} dans cette région. Si T_1 montre une discontinuité à la transition, celle-ci est sans effet sur $T_{1\rho}$ qui est contrôlé par un autre mouvement au-dessus de 390° K. Comme dans les autres composés, ce mouvement peut être soit un mouvement de réorientation de la molécule hors de son plan, soit un mouvement d'autodiffusion. Une enthalpie d'activation d'environ 9 kcal.mole^{-1} est associée à ce mouvement.

VIII-3 - COMPARAISON ET DISCUSSION

L'hexaméthylbenzène (H.M.B.) a précédemment fait l'objet d'études très détaillées en R.M.N.[2, 20, 4, 5, 6], et puisqu'il est membre de la série de composés étudiée ici, nous incluerons dans la discussion les résultats le concernant. La figure VIII-6 reproduit les mesures de temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ dans HMB obtenues par BERNARD, TANNER et ASTON[5] et montre les enthalpies d'activation déduites des pentes dans les différents domaines de température. L'allure générale de ces résultats est très semblable à celle que nous avons observée dans les dérivés chlorés.La variation des pentes allant dans le même sens que dans les composés précédents, elle nous parait pouvoir être imputée à l'existence d'une fonction de distribution des temps de corrélation de faible largeur. Nous déduisons l'enthalpie d'activation du mouvement de réorientation sénaire dans la phase II de la position des minima de T_1 et $T_{1\rho}$ à l'aide de l'équation (8-4). Nous obtenons 6,5 kcal.mole^{-1} en excellent accord avec la valeur 6,6 kcal.mole^{-1} donnée par VAN STEENWINCKEL[6].

TABLEAU VIII-2

ENTHALPIES D'ACTIVATION DE LA REORIENTATION
DES GROUPES METHYLES MESUREES PAR R.M.N.

Composé	ΔH_{CH_3} (kcal.mole^{-1})	domaine de températures
H.M.B.(4)	1,6 ± 0,1 1,9 ± 0,1	116 - 160° K 70 - 116° K
T.C.T.M.B.	∼ 1,5 ∼ 0,5	110 - 170° K 80 - 110° K
D.C.D.	1,0 ± 0,2	80 - 150
T.C.P.X.	1,0 ± 0,2	80 - 130

TABLEAU VIII-3

ENTHALPIES D'ACTIVATION DE LA REORIENTATION DE LA MOLECULE DANS SON PLAN
DE PART ET D'AUTRE DE LA TRANSITION HAUTE-TEMPERATURE, MESUREES PAR R.M.N.

moment dipolaire	Composé	T < Tr ΔH(kcal.mole^{-1})	Température de transition T.Tr (°K)	T > Tr ΔH(kcal.mole^{-1})
0	H.M.B.	6,5 ± 0,5	383	3,5
	D.C.D.	8,6 ± 0,6	375	3,1
	T.C.P.X.	10,5 ± 1,5	437	3,3
≠ 0	T.C.T.M.B.	12,5 ± 1	400	3,0

Les valeurs de l'enthalpie d'activation du mouvement de réorientation des groupes méthyles sont rassemblées dans le tableau VIII-2. Les enthalpies d'activation de ce mouvement observées dans les phases II et III de H.M.B. sont nettement supérieures à celles mesurées dans T.C.P.X. et D.C.D. Puisque dans la molécule de H.M.B., chaque méthyle est entouré de deux autres groupes méthyles, alors que dans les deux autres composés chaque méthyle a un chlore au moins pour voisin, l'effet de la substitution d'un chlore sur la réorientation d'un groupe méthyle voisin semble être de diminuer la barrière d'empêchement à la réorientation. Nous avons exclu de cette discussion T.C.T.M.B., où les résultats concernant cette réorientation sont peu précis, et où voisinent les deux sortes de groupes méthyles.

Une transition thermique du premier ordre a lieu dans H.M.B. à 116° K, et les mesures de T_1 [4, 5] mettent en évidence à cette température un changement dans l'enthalpie d'activation du mouvement de réorientation des groupes méthyles. Nous n'observons pas de discontinuité de cette sorte à basse température dans les trois composés étudiés. Un point anguleux dans la courbe de $T_{1\rho}$ observé à 165° K dans le D.C.D. peut être rapproché de la transition thermique observée à 148° K, mais il n'est pas possible d'observer un effet correspondant sur T_1. Aucun indice de transition basse température n'apparait pour T.C.P.X. dans nos résultats. La transition d'ordre supérieur qui s'étend de 200 à 260° K dans T.C.T.M.B. parait être sans influence notable à la fois sur T_1 et sur $T_{1\rho}$. Au-dessous de cette transition, nos tentatives pour mesurer les temps de corrélation du mouvement de réorientation de la molécule dans son plan ont échoué, les mesures de $T_{1\rho}$ n'étant pas reproductibles et montrant une relaxation non exponentielle. La molécule polaire de T.C.T.M.B. s'est révélée être la seule à montrer ce comportement complexe. Cette observation est probablement compatible avec les résultats de diffraction des rayons X où l'apparition de surstructure est interprétée comme l'établissement progressif d'une structure ordonnée [23]. Cette surstructure n'est pas observée à 122° K dans le D.C.D. [18]. La fonction de distribution des temps de corrélation dans ce domaine des basses fréquences et des basses températures est nettement plus large dans T.C.T.M.B. que dans les dérivés non polaires. Le comportement particulier du dérivé polaire est ainsi clairement mis en évidence. Ceci semble confirmer l'importance de l'énergie d'origine électrostatique dans la mise en ordre orientationnelle, ainsi que l'ont montré BROT et DARMON [7]. Il n'est d'ailleurs pas impossible que dans les molécules non polaires le mouvement se gèle progressivement en laissant subsister un certain désordre d'orientation métastable.

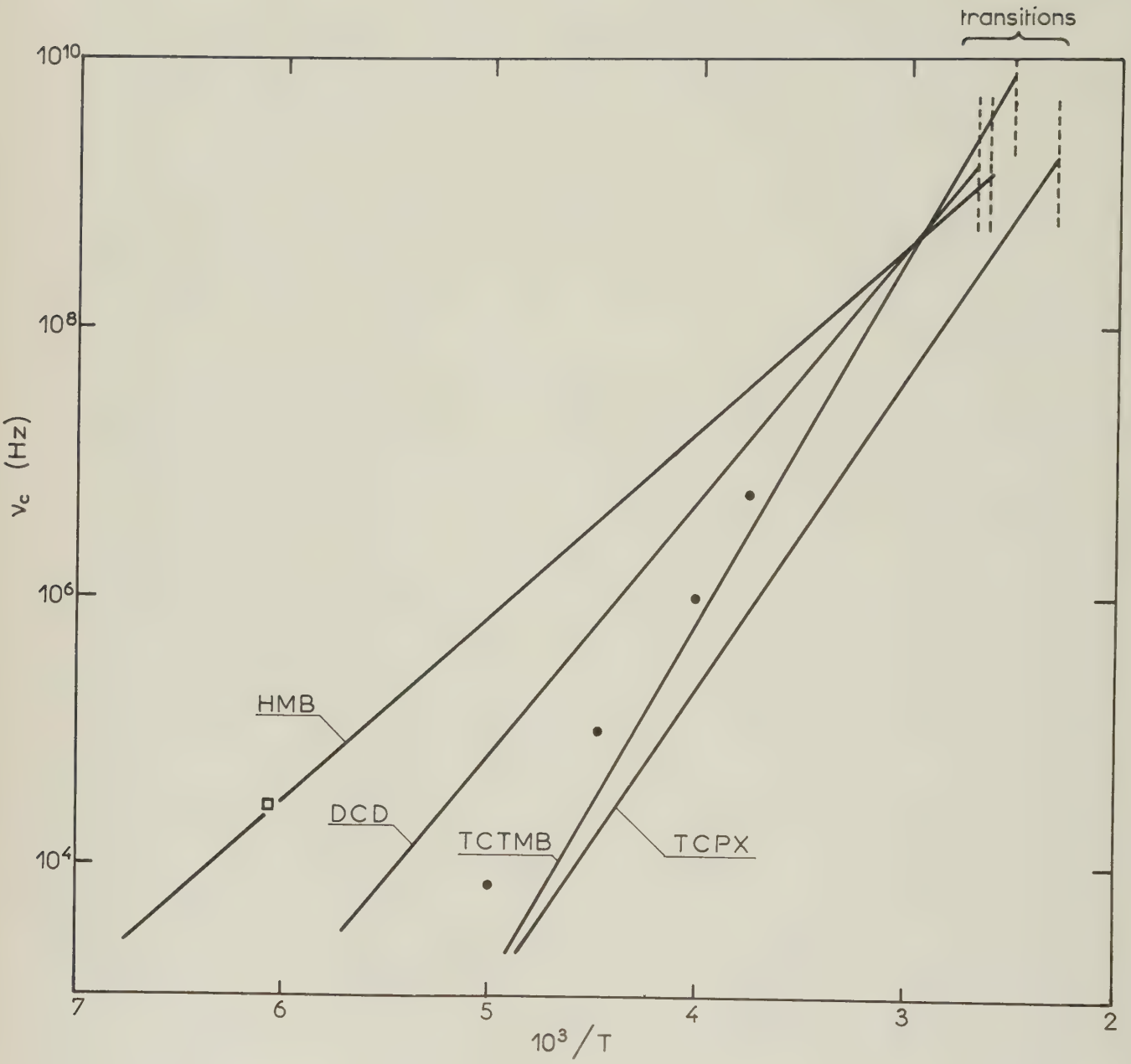


Figure VIII-7 - Fréquences de corrélation pour le mouvement de réorientation pseudo-sénaire dans les divers composés. Les droites sont déduites des mesures de temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$.

X Fréquence déduite de l'analyse du rétrécissement du spectre large-bande de H.M.B.[20].

o Fréquences déduites des mesures de relaxation diélectriques, d'après BROT et DARMON[7].

Le tableau VIII-3 permet de comparer les enthalpies d'activation du mouvement de réorientation sénaire ou pseudo-sénaire dans ces composés, à la fois au-dessous et au-dessus de la transition thermique haute température. La figure VIII-7 montre dans ces mêmes composés la variation du temps de corrélation de ce mouvement en fonction de la température, au-dessous de la transition thermique haute température. Les droites représentent les fréquences de corrélation, obéissant à une loi d'ARRHENIUS, déterminées par la position des minima de T_1 et $T_{1\rho}$ et ayant servi au paramétrage des courbes de temps de relaxation dans nos composés. Nous avons également porté sur la figure la fréquence de corrélation obtenue dans H.M.B.[20] en appliquant au point milieu du rétrécissement du spectre large-bande la formule (3-7) déduite de B.P.P. L'accord de ce point avec la droite des fréquences déduite des temps de relaxation est excellent. Sur cette figure, nous avons également porté quelques fréquences de corrélation obtenues dans T.C.T.M.B. à l'aide de la relaxation diélectrique[7] et dont l'accord avec nos résultats est nettement moins bon. Nous mettons à part T.C.T.M.B., seul dérivé polaire, où nous observons une enthalpie d'activation légèrement plus grande que dans T.C.P.X. Dans les dérivés non polaires, nous remarquons que, au-dessous de la transition thermique haute température, l'enthalpie d'activation du mouvement de réorientation de la molécule dans son plan croît avec le nombre d'atomes de chlore, contrairement à ce qui se passe pour la réorientation des CH_3. Bien que les atomes de chlore et les groupes CH_3 occupent des volumes très semblables, ils sont de masse très différente (rapport des masses $\neq$ 2,4) et on peut penser que l'accroissement du moment d'inertie dû à l'introduction des chlores freine, à une température donnée, la réorientation dans le plan. Toutefois, ce comportement ne semble être valable qu'à des fréquences inférieures à 10^8 Hz. L'accroissement de la barrière d'empêchement au mouvement avec le nombre de chlores nous parait difficilement explicable, car cette variation n'apparait pas dans la phase haute température où la barrière est à peu près la même pour tous les composés. Une caractéristique de la figure montrant les fréquences de corrélation est que la vitesse de réorientation est très similaire pour toutes les molécules lorsqu'intervient la transition haute température.

Lorsque la fréquence du mouvement de réorientation de la molécule dans son plan devient inférieure à environ 10^7 Hz, un élargissement de la fonction de distribution des temps de corrélation apparait. En introduisant une fonction de distribution du type COLE et COLE, nous avons obtenu une description des résultats de la relaxation nucléaire plus satisfaisante qu'à l'aide de la théorie de B.P.P. qui ne fait appel qu'à un seul temps de corrélation. Le choix de la forme de la

fonction de distribution reste cependant arbitraire. Elle a été prise comme étant la plus convenable pour décrire les résultats de la relaxation diélectrique dans T.C.T.M.B. Nous pensons qu'en multipliant les fréquences d'observation, il serait possible de rendre ce choix moins arbitraire.

- BIBLIOGRAPHIE -

1) A.H. WHITE, B.S. BIGGS,S.O. MORGAN, J. Am. Chem. Soc., 62, 16, (1940)

2) E.R. ANDREW, J. Chem. Phys., 18, 607, (1950)

3) C.P. SLICHTER, D. AILION, Phys. Rev., 135, A1099, (1964)

4) P.S. ALLEN, A. COWKING, J. Chem. Phys., 47, 4286, (1967)

5) H.W. BERNARD, J.E. TANNER, J.G. ASTON, J. Chem. Phys., 50, 5016, (1969)

6) R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch, 24a, 1526, (1969)

7) C. BROT, I. DARMON, J. Chem. Phys., 53, 2271, (1970)

8) T.M. CONNOR, Trans. Faraday Soc., 60, 1574, (1964)

9) H.A. RESING, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 9, 101, (1969)

10) C. BROT, I. DARMON, N. DAT-XUONG, J. Chim. Phys., 64, 1061, (1967)

11) K.S. COLE, R.H. COLE, J. Chem. Phys., 9, 341, (1941)

12) I. DARMON, Thèse Paris, 1969, C.N.R.S. n° AO 2956 ; page 68

13) P.S. ALLEN, A. COWKING, J. Chem. Phys., 49, 789, (1968)

14) P.S. ALLEN, C.J. HOWARD, Mol. Phys., 16, 311, (1969)

15) M. EVENO, J. MEINNEL, J. Chim. Phys., 63, 108, (1966)

16) D.W. DAVIDSON, R.H. COLE, J. Chem. Phys., 19, 1484, (1951)

17) I. DARMON, communication privée

18) J.C. MESSAGER, J. BLOT, à paraître

19) C. BROT, I. DARMON, J. Chim. Phys., 63, 100, (1966)

20) B. LEMANCEAU, J.M. CHEZEAU, J.Y. HACHE, J. Chim. Phys., 63, 94, (1966)

21) A. TULINSKY, J.G. WHITE, Acta Cryst, 11, 7, (1958)

22) G. CHARBONNEAU, Thèse Rennes, (1968)

23) R. FOURME, Thèse Paris, (1970)

24) G. VON ELLER, Communication privée, (1967)

25) L.O. BROCKWAY, J.M. ROBERTSON, J. Chem. Soc., 1324, (1933)

26) M. FRANKOSKY, J.G. ASTON, J. Phys. Chem., 69, 3126, (1965)

27) T. WATANABE, Y. SAITO, H. CHIHARA, Sci. Pap. Osaka University, I, 9, (1949)

ANNEXE 1

LES REFERENTIELS TOURNANTS EN R.M.N. (1)

1) Mouvement d'un aimant nucléaire dans un champ magnétique statique H_o

Soit (L) un référentiel (O, x, y, z) lié au laboratoire, dont l'axe Oz est colinéaire au champ magnétique $\vec{H}_o$. L'équation du mouvement d'un noyau, de moment magnétique $\vec{\mu}$, placé dans ce champ $\vec{H}_o$ s'écrit, dans un tel référentiel :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{H}_o$$

Pour résoudre cette équation, il est commode de l'écrire dans un référentiel tournant autour du champ magnétique $\vec{H}_o$ avec la vitesse angulaire $\vec{\omega}$. Soit (R) ce référentiel (O, x', y', z'). Nous symboliserons par d/dt la dérivation par rapport aux coordonnées dans (L), et par $\partial/\partial t$ la dérivation par rapport aux coordonnées tournantes. La loi de composition des vitesses s'écrit :

$$\frac{d\,\overrightarrow{OM}}{dt} = \frac{\partial \overrightarrow{OM}}{\partial t} + \vec{\omega} \wedge \overrightarrow{OM}$$

Appliquée au moment magnétique, elle devient :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} + \vec{\omega} \wedge \vec{\mu}$$

L'équation du mouvement de l'aimant nucléaire s'écrit donc dans (R)

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \gamma \vec{\mu} \wedge \left(\vec{H}_o + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right) = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{H}_{er}$$

Cette équation exprime que le mouvement de $\vec{\mu}$ dans le référentiel tournant (R) obéit à la même équation que dans le référentiel lié au laboratoi-

re (L), pourvu que l'on substitue au champ réellement appliqué $\vec{H}_o$ un champ effectif $\vec{H}_{er}$ tel que

$$\vec{H}_{er} = \vec{H}_o + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$$

Il existe en particulier un référentiel tournant à la vitesse angulaire $\vec{\omega}_o$ telle que $\vec{H}_o + \frac{\vec{\omega}_o}{\gamma} = 0$. Dans ce référentiel, le champ effectif est nul et l'aimant nucléaire immobile. Par conséquent, $\vec{\mu}$ se déplace par rapport au référentiel lié au laboratoire du même mouvement que ce référentiel tournant, c'est-à-dire d'un mouvement de précession circulaire, de vitesse angulaire :

$$\vec{\omega}_o = - \gamma \vec{H}_o$$

appelé précession de LARMOR.

2) Mouvement d'un aimant nucléaire dans un champ magnétique statique $\vec{H}_o$ et un champ tournant $\vec{H}_1$ perpendiculaire au précédent

Le noyau, de moment magnétique $\vec{\mu}$, est placé dans un champ qui est la somme de :

$\vec{H}_o$ champ statique dirigé suivant Oz

$\vec{H}_1(t)$ champ perpendiculaire à Oz et tournant avec la vitesse angulaire ω.

Nous pouvons éliminer la variation de $\vec{H}_1$ avec le temps si nous passons dans un référentiel tournant autour de Oz avec la vitesse angulaire ω, et tel que $\vec{H}_1$ soit dirigé suivant Ox'. Puisque l'axe de rotation coïncide avec $\vec{H}_o$, $\vec{H}_o$ sera également statique dans ce référentiel tournant, pour lequel le champ appliqué est statique. Le champ effectif s'écrit :

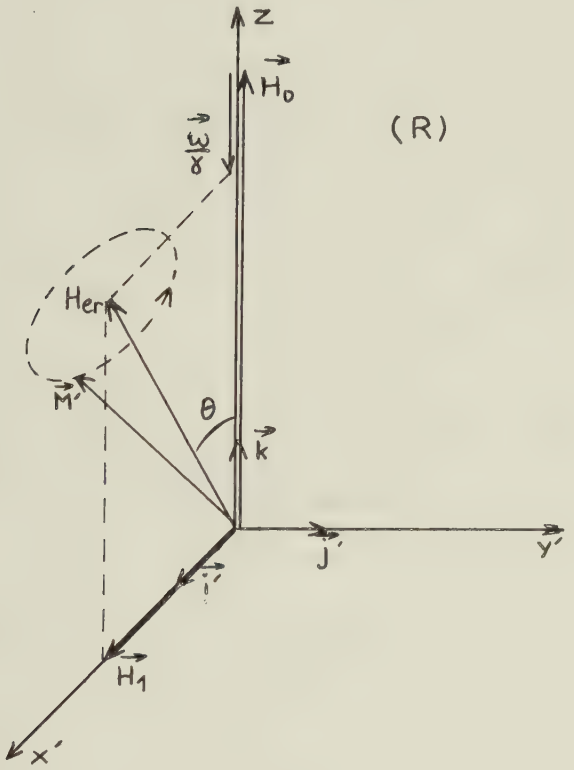
$$\vec{H}_{er} = (H_o + \frac{\omega}{\gamma}) \vec{k} + H_1 \vec{i'}$$

L'équation du mouvement dans ce référentiel devient

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{H}_{er}$$

Elle exprime que l'aimant nucléaire précessionne dans ce référentiel autour de $\vec{H}_{er}$ à la vitesse angulaire

$$\vec{\omega}_{er} = - \gamma \vec{H}_{er}$$



En posant $\omega_1 = - \gamma H_1$, on définit H_{er} dans le référentiel (R) à l'aide des relations

$$\left| H_{er} \right| = \left[\frac{(\omega - \omega_o)^2 + \omega_1^2}{\gamma^2} \right]^{1/2} = \left| \frac{\omega_{er}}{\gamma} \right|$$

avec

$$\omega_{er} = \left[(\omega - \omega_o)^2 + \omega_1^2 \right]^{1/2}$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\omega_1}{\omega_o - \omega}$$

$$\operatorname{Sin} \theta = \frac{\omega_1}{\omega_{er}}$$

$$\operatorname{Cos} \theta = \frac{\omega_o - \omega}{\omega_{er}}$$

En général, dans les expériences de RMN en onde continue, $H_o \gg H_1$. Tant que ω demeure très différent de ω_o, l'angle θ reste petit et le mouvement de précession de la magnétisation autour de $\vec{H}_o$ est pratiquement inchangé par $\vec{H}_1$. Par contre, si ω devient égal à ω_o, le mouvement devient une précession autour de $\vec{H}_1$ avec la fréquence angulaire ω_1. Il y a donc un phénomène de résonance.

Enfin, il est possible de passer dans un référentiel (ρ) dont l'axe Oz'' coïncide avec $\vec{H}_{er}$ et qui tourne autour de $\vec{H}_{er}$ avec une vitesse angulaire ω'. Le champ effectif dans ce référentiel doublement tournant est :

$$\vec{H}_{e\rho} = \vec{H}_{er} + \frac{\vec{\omega}'}{\gamma}$$

Il existe un de ces référentiels dans lequel le champ appliqué est

nul, et l'aimantation statique. Il est donné par :

$$\omega' = - \gamma H_{er} = \omega_{er}$$

On comprend l'intérêt qu'il y a à passer dans un tel référentiel pour traiter les problèmes de relaxation ou d'interaction dipolaire. Les termes de l'hamiltonien qui sont traités comme des perturbations de l'hamiltonien ZEEMAN dans le référentiel lié au laboratoire (équation 2-10) sont les seuls agissant dans le référentiel (ρ), où l'on aura

$$\mathcal{H}_{\text{total } \rho} = \mathcal{H}_{\text{dip } \rho}$$

Si $\mathcal{H}$ est un hamiltonien représenté dans (L), on obtient l'hamiltonien correspondant dans (R), $\mathcal{H}_r$, au moyen de la transformation suivante[2] :

$$\mathcal{H}_r = U \mathcal{H} U^{-1} - i\hbar U^{-1} . \dot{U}$$

avec $U = e^{i \omega I_z t}$

On trouvera dans la référence (3) l'hamiltonien d'interaction dipolaire $\mathcal{H}_{\text{dip}\,\rho}$ obtenu dans le référentiel doublement tournant au moyen de deux transformations unitaires successives.

---

(1) Une description plus complète est donnée par I.I. RABI, N.F. RAMSEY, J. SCHWINGER, Rev. Mod. Phys. 26, 167, (1954)

(2) A. ABRAGAM, Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F., 1961, page 21, équation 15

(3) G.P. JONES, Phys. Rev. 148, 332, (1966)

ANNEXE 2

SOLIDES NON METALLIQUES ETUDIES PAR LA RELAXATION DANS LE REFERENTIEL TOURNANT

1) Composés minéraux

Ces composés sont classés par numéro atomique croissant du premier élément de la formule chimique. Nous avons indiqué succintement le type de mouvement étudié. La phase I désigne la phase cristalline stable au voisinage de la fusion.

HCl[1][3] Etude de la diffusion et de la réorientation isotrope moléculaire dans la phase I. Pratiquement pas de mouvements dans la phase III.

HBr[2][3] Mêmes mouvements que pour HCl dans la phase I. Un mouvement de réorientation dans le plan est observé dans la phase II et la partie haute température de la phase III.

HI[3] Identique à HBr.

H_2S[4] Auto-diffusion dans les phases I et II. Deux mouvements de réorientation moléculaire dans la phase III.

$CH_3NH_3Al(SO_4)_2$, 12 H_2O[5] Sulfate d'aluminium et de méthylammonium (alun).

A haute température, on observe la réorientation de 180° de l'ion $CH_3NH_3^+$, qui subit une discontinuité à la température de CURIE. A plus basse température, $T_{1\rho}$ est dominé par la réorientation de CH_3.

NH_3[6] Auto-diffusion au voisinage de la fusion. Réorientation autour de l'axe ternaire à basse température.

NH_4X[7] avec X = Cl, Br, I Réorientation quasi-isotrope de NH_4^+.

$(NH_4)_2SO_4$[8] La relaxation révèle deux types d'ions NH_4^+ se réorientant à des fréquences de corrélation différentes.

$(NH_4)_2\ Be\ F_4$ [9] Deux minima de T_1 sont attribués, l'un à la réorientation de NH_4^+, l'autre à celle de $Be\ F_4^{--}$.

$Na\ NH_4\ SO_4,\ 2\ H_2O$ [10] (Lecontite) On observe la réorientation de NH_4^+ autour d'axes ternaires et binaires, ainsi que la réorientation de 180° des molécules d'eau.

$Na\ Cl$ [11] Etude théorique et expérimentale de la relaxation en fonction du champ H_1 appliqué.

$Na\ K\ (C_4\ H_4\ O_6),\ 4\ H_2O$ [12] (Sel de SEIGNETTE) $T_{1\rho}$ met en évidence les mouvements de deux types différents de molécules d'eau. Toutefois, ces molécules ne jouent pas un rôle primordial dans la ferroélectricité.

$K^4\ Fe\ (CN)_6,\ 3\ H_2O$ [13] Mouvement de réorientation de 180° des molécules d'eau, ainsi que diffusion de l'eau à haute température.

$Ca\ SO_4,\ 2\ H_2O$ [14] Mouvement de réorientation de 180° des molécules d'eau.

$Co\ (NH_3)_6\ X_3$ avec $X = Cl\ O_4,\ BF_4,\ I$ [15]

$Co\ (NH_3)_5\ H_2O\ (Cl\ O_4)_3$ [15]

Dans ces composés apparait d'abord la réorientation ternaire de NH_3, puis la réorientation de l'ensemble du cation.

$Rb\ H_2\ PO_4$ [16] Mouvement non identifié.

2) Composés organiques

Ces composés sont classés par nombre de carbones croissant.

$C_3\ H_6\ Cl_2$ [17] (2.2 dichloropropane) Mouvement de diffusion dans la phase I. Comportement complexe dans la phase II.

$C_4\ H_4\ N_2$ [18][19] (succinonitrile) Mouvement d'auto-diffusion dans la phase I. La phase II est rigide.

$C_4\ H_{12}\ N\ I$ [17] (iodure de tétraméthyle ammonium). Deux minima de $T_{1\rho}$ correspondent respectivement au mouvement des cations et des CH_3 seuls à plus basse température (interprétation non

précisée dans (17), obtenue par comparaison avec les résultats large bande de DUFOURCQ et LEMANCEAU, J. Chim. Phys. 67, 9, 1970)

C_5H_{12} [17] (néopentane) Mouvement d'auto-diffusion dans la phase haute température. Réorientation isotrope à plus basse température.

C_6H_6 [20] (benzène) Réorientation de la molécule dans son plan. Il apparait un autre mouvement, de nature indéterminée, au voisinage de la fusion.

C_6H_{12} [17][20] (cyclohexane) Auto-diffusion des molécules dans la phase I. Réorientation ternaire des molécules dans la phase II.

$C_6H_{12}N_4$ [21] (hexaméthylènetétramine) Réorientation quasi-isotrope de la molécule. On n'observe pas de diffusion .

C_6H_{14} [22] (n-hexane) Mouvement de réorientation des méthyles.

C_6H_{14} [23] (2.2 diméthylbutane) Mouvement général de la molécule dont la fréquence, mais pas la nature, est modifiée par la transition à 141°K.

C_6H_{14} [23] (2.3 diméthylbutane) Mouvement de réorientation des méthyles à basse température. Au-dessus de la transition, mouvement général de la molécule de type indéterminé.

C_6F_{12} [17] (perfluoro cyclohexane) Mouvement d'auto-diffusion dans la phase I. Les résultats de $T_{1\rho}$ sont en désaccord avec la large bande au-dessous de la transition.

C_9H_{12} [24] (1.3.5 triméthylbenzène) Mouvement des méthyles à basse température. Autre mouvement lent apparaissant au voisinage de la fusion.

C_9H_{12} [24] (1.2.4 triméthylbenzène) Mêmes phénomènes que dans le précédent.

C_9H_{12} [24] (1.2.3. triméthylbenzène) Mêmes mouvements que dans les précédents, mais un autre mouvement se manifeste lors du passage à la transition I-II.

$C_{10}H_{16}$ [21] (adamantane) Mouvement de diffusion et de réorientation isotrope dans la phase I. Réorientation isotrope moins rapide dans la phase II.

$C_{10}H_{16}O$ [25] (camphre d et dl) Etude de l'auto-diffusion entre 10°C et la fusion.

$C_{12}H_{14}$ [26] (ortho-terphényle) Etude de l'auto-diffusion dans la phase vitreuse métastable. Les molécules sont immobiles dans le cristal à la même température.

$C_{12}H_{18}$ [20][27] (hexaméthylbenzène) $T_{1\rho}$ est donné successivement par la réorientation des méthyles au-dessous de 80°K, par la réorientation sénaire entre 120 et 383°K, puis par un mouvement lent de nature indéterminée dans la phase I.

$C_{24}H_{40}O_{20}$ [28] (amidon) Mouvement de nature indéterminée.

n alcanes jusqu'à C_{94} [22] $T_{1\rho}$ met en évidence la réorientation des méthyles terminaux dans la phase II, et un mouvement général de la molécule dans la phase I.

$(CH_2)_{32}$-$(COOH)_2$ [22] Résultats non interprétés.

Adducts urée d_4 - acides gras [29] On observe successivement, à des températures croissantes, le mouvement des groupes méthyles, un mouvement probablement attribuable à la chaîne, et un mouvement de rotation de la molécule autour de son axe longitudinal.

Nous avons exclu de cette classification les polymères, pour lesquels une mise au point a été publiée par CONNOR [30]. Enfin, plusieurs études de mouvements moléculaires par $T_{1\rho}$ ont été présentées au XVIème Colloque AMPERE, Bucarest, 1-5 septembre 1970, et seront publiées dans les compte rendus de cette conférence.

(1) M.O. NORRIS, J.H. STRANGE, J.G. POWLES, M. RHODES, K. MARSDEN, K. KRYNICKI, J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.), 2, 445, (1968)

(2) M.O. NORRIS, J.H. STRANGE, J.G. POWLES, M. RHODES, K. MARSDEN, K. KRYNICKI, J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.), 2, 422, (1968)

(3) D.J. GENIN, D.E. O'REILLY, E.M. PETERSON, T. TSANG, J. Chem. Phys. 48, 4525, (1968)

(4) D.C. LOOK, I.J. LOWE, J.A. NORTHBY, J. Chem. Phys., 44, 3441, (1966)

(5) D.E. O'REILLY, T. TSANG, Phys. Rev. 157, 417, (1967)

(6) D.E. O'REILLY, E.M. PETERSON, S.R. LAMMERT, 52, 1700, (1970)

(7) K. SHIMOMURA, T. KODAMA, H. NEGITA, J. Phys. Soc. Japan, 27, 255, (1969)

(8) D.E. O'REILLY, T. TSANG, J. Chem. Phys., 46, 1291, (1967)

(9) D.E. O'REILLY, E.M. PETERSON, T. TSANG, Phys. Rev., 160, 333, (1967)

(10) D.J. GENIN, D.E. O'REILLY, J. Chem. Phys., 50, 2842,(1969)

(11) B.C. JOHNSON, W.I. GOLDBURG, Phys. Rev., 145, 380, (1966)

(12) R. BLINC, E.M. PETERSON, D.E. O'REILLY, Phys. Letters, A28, 624, (1969)

(13) D.E. O'REILLY, T. TSANG, J. Chem. Phys., 47, 4072, (1967)

(14) D.C. LOOK, I.J. LOWE, J. Chem. Phys. 44, 2995, (1966)

(15) T. ITO, T. CHIBA, Nippon Kagaku. Zasschi, 90, 466, (1969)

(16) R. BLINC, D.E. O'REILLY, E.M. PETERSON, J.M. WILLIAMS, J. Chem. Phys., 50, 5408, (1969)

(17) S.B.W. ROEDER, D.C. DOUGLASS, J. Chem. Phys., 52, 5525, (1970)

(18) J.G. POWLES, A. BEGUM, M.O. NORRIS, Mol. Phys., 17, 489, (1969)

(19) J.H. STRANGE, M. TERENZI, Mol. Phys., 19, 275, (1970)

(20) R. VAN STEENWINCKEL, Z. Naturforsch, 24a, 1526, (1969)

(21) H.A. RESING, Mol. Cryst. Liquid cryst., 9, 101, (1969)

(22) D.C. DOUGLASS, G.P. JONES, J. Chem. Phys. 45, 956, (1966)

(23) G.P. JONES, Phys. Letters, 22, 390, (1966)

(24) G.P. JONES, R.G. EADES, K.W. TERRY, J.P. LLEWELLYN, J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.), 1, 415, (1968)

(25) G.P. JONES, D.C. DOUGLASS, D.W. Mc CALL, Rev. Sci. Inst., 36, 1460, (1965)

(26) D.W. Mc CALL, D.C. DOUGLASS, D.R. FALCONE, J. Chem. Phys., 50, 3839, (1969)

(27) H.W. BERNARD, J.E. TANNER, J.G. ASTON, J. Chem. Phys., 50, 5016, (1969)

(28) T.M. CONNOR, Polymer Letters, 6, 711, (1968)

(29) T.M. CONNOR, D.J. BLEARS, Mol. Phys., 17, 435, (1969)

(30) T.M. CONNOR, Br. Polym. J., 1, 116, (1969)

ANNEXE 3

L'INFLUENCE DES DISTRIBUTIONS DE TEMPS DE CORRELATION SUR LES TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU NUCLEAIRES[1]

1) La notion de fonction de distribution des temps de corrélation

L'insuffisance fréquente d'un temps de corrélation unique pour décrire les résultats de la relaxation diélectrique a fait apparaître la nécessité d'introduire une fonction de distribution des temps de corrélation. En particulier, cette notion a été très largement utilisée pour rendre compte des mesures effectuées dans les polymères.

On décrit généralement une distribution continue des temps de corrélation au moyen d'une fonction F(s) normalisée sur une échelle logarithmique des temps de corrélation. C'est-à-dire que si τ_o est le temps de corrélation correspondant au maximum de la fonction de distribution, la variable s est définie par

$$s = \mathrm{Log}\,(\tau / \tau_o) \qquad (1)$$

et F(s) satisfait à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(s)\, ds = 1 \qquad (2)$$

Il s'ensuit que la fonction densité correspondante, normalisée sur une échelle de temps de corrélation, $G(\tau)^*$, satisfait à

$$\tau\, G(\tau) = F(s) \qquad (3)$$

$$\int_0^{\infty} G(\tau)\, d\tau = 1 \qquad (4)$$

---

*Il ne faut pas confondre cette fonction $G(\tau)$ avec la fonction de corrélation $G^{(q)}(\tau)$ introduite au chapitre V.

De nombreuses expressions analytiques de F(s) ont été proposées, soit a priori, (distribution rectangulaire, distribution gaussienne), soit parce que permettant de paramétrer des résultats de relaxation diélectrique (distribution de FUOSS et KIRKWOOD, de COLE et COLE, de COLE et DAVIDSON).

KAUZMANN[2] a comparé les distributions de GAUSS, de COLE et COLE, de FUOSS et KIRKWOOD et a montré que si les paramètres de ces trois distributions sont ajustés de façon à donner le meilleur accord, les distributions résultantes sont assez semblables. La fonction de COLE et DAVIDSON diffère nettement, puisqu'elle n'est pas symétrique, et présente une discontinuité à $\tau = \tau_o$.

2) Fonctions de distribution empiriques en relaxation diélectrique

L'expression générale de la constante diélectrique complexe ϵ^*, incluant l'effet d'une fonction de distribution $G(\tau)$, s'écrit

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_o - \epsilon_\infty) \int_o^\infty \frac{G(\tau)\, d\tau}{1 + i\omega\tau} \qquad (5)$$

ϵ_o est la constante diélectrique statique, ϵ_∞ la constante diélectrique à fréquence infinie, et τ le temps de corrélation du dipole*.

La partie imaginaire de la constante diélectrique, ϵ'', s'écrit

$$\epsilon'' = (\epsilon_o - \epsilon_\infty) \int_o^\infty \frac{\omega\tau G(\tau)\, d\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad (6)$$

---

*En général, le temps de corrélation diélectrique n'est pas exactement le même que le temps de corrélation de la résonance nucléaire. C'est ainsi que pour une réorientation isotrope apparait la relation $\tau_D = 3\ \tau_c$ (cf. § V-3). La différence entre τ_D et τ_c n'est toutefois pas suffisante pour rendre inappropriée à la R.M.N. la fonction de distribution trouvée en relaxation diélectrique.

Les fonctions de distribution les plus utilisées en relaxation diélectrique ont été obtenues en modifiant empiriquement l'équation de DEBYE, valable pour un temps de corrélation unique (fonction delta), qui est :

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_o - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\,\omega\,\tau} \qquad (7)$$

C'est ainsi que COLE et COLE ont introduit l'équation suivante

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_o - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\,\omega\,\tau_o)^{1-\alpha}} \qquad (8)$$

qui conduit à une constante diélectrique imaginaire

$$\epsilon'' = (\epsilon_o - \epsilon_\infty) \frac{\frac{1}{2}\cos(\alpha\,\pi/2)}{\mathrm{ch}\left[(1-\alpha)\,\mathrm{Log}\;\omega\,\tau_o\right] + \sin(\alpha\,\pi/2)} \qquad (9)$$

α est le paramètre caractérisant la largeur de la distribution ($0 < \alpha < 1$). La fonction densité F(s) correspondante, est

$$F(s) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\alpha\,\pi)}{\mathrm{ch}\left[(1-\alpha)s\right] - \cos(\alpha\,\pi)} \qquad (10)$$

3) Effet d'une fonction de distribution sur les temps de relaxation nucléaires

Le problème de la distribution des temps de corrélation se pose également en R.M.N. Il apparait principalement comme une insuffisance des équations des temps de relaxation dérivés de la théorie de B.P.P. (équations 5.18 et 5.30) pour rendre compte des résultats expérimentaux.

L'expression (5.18) de T_1, modifiée pour inclure l'effet d'une distribution continue $G(\tau)$ des temps de corrélation devient :

$$\frac{1}{T_1} = K \left[\int_o^\infty \frac{\tau G(\tau)\,d\tau}{1 + \omega_o^2\,\tau^2} + 4 \int_o^\infty \frac{\tau G(\tau)\,d\tau}{1 + 4\,\omega_o^2\,\tau^2} \right] \qquad (11)$$

Par analogie, en partant de l'équation (5.30), nous écrirons $T_{1\rho}$ sous la forme :

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{K}{2}\left[3\int_0^\infty \frac{\tau\, G(\tau)\, d\tau}{1+4\omega_1^2\tau^2} + 5\int_0^\infty \frac{\tau G(\tau)\, d\tau}{1+\omega_o^2\tau^2} + 2\int_0^\infty \frac{\tau G(\tau)\, d\tau}{1+4\omega_o^2\tau^2}\right] \qquad (12)$$

Si nous comparons ces expressions à l'équation (6), il apparait que les intégrales, à fréquence constante, sont formellement similaires. Par conséquent, l'influence sur T_1 et $T_{1\rho}$ d'une distribution empirique, telle que celles utilisées en diélectrique, s'obtiendra en remplaçant les intégrales des équations (11) et (12) par l'expression empirique appropriée de l'équation (6). Par exemple, la relation (9), rapprochée de (6), donne l'expression des intégrales à porter dans (11) et (12) pour obtenir l'introduction d'une fonction de distribution de COLE et COLE. Les temps de relaxation nucléaires T_1 et $T_{1\rho}$ sont alors donnés par :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{K}{2\omega_o}\left[\frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\mathrm{ch}\left[(1-\alpha)\mathrm{Log}\,\omega_o\tau_o\right] + \sin(\alpha\pi/2)} + 2\,\frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\mathrm{ch}\left[(1-\alpha)\,\mathrm{Log}\,2\omega_o\tau_o\right] + \sin(\alpha\pi/2)}\right] \qquad (13)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{K}{4}\left[\frac{3}{2\omega_1}\,\frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\mathrm{ch}\left[(1-\alpha)\,\mathrm{Log}\,2\omega_1\tau_o\right] + \sin(\alpha\pi/2)} + \frac{5}{\omega_o}\,\frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\mathrm{ch}\left[(1-\alpha)\,\mathrm{Log}\,\omega_o\tau_o\right] + \sin(\alpha\pi/2)} + \frac{1}{\omega_o}\,\frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\mathrm{ch}\left[(1-\alpha)\,\mathrm{Log}\,2\omega_o\tau_o\right] + \sin(\alpha\pi/2)}\right] \qquad (14)$$

(1) Ce résumé est basé essentiellement sur le travail de T.M. CONNOR, Trans. Faraday. Soc, 60, 1574, (1964). On trouvera également une introduction aux fonctions de distribution en relaxation diélectrique dans C.P. SMYTH, Dielectric-behavior and structure, Mc-Graw-Hill, (1955), pages 66 à 74, et en relaxation nucléaire dans R. LENK, rapport C.E.A.-R-3651, (1969), pages 18 à 24.

(2) W. KAUZMANN, Rev. Modern. Phys. 14, 12, (1942)

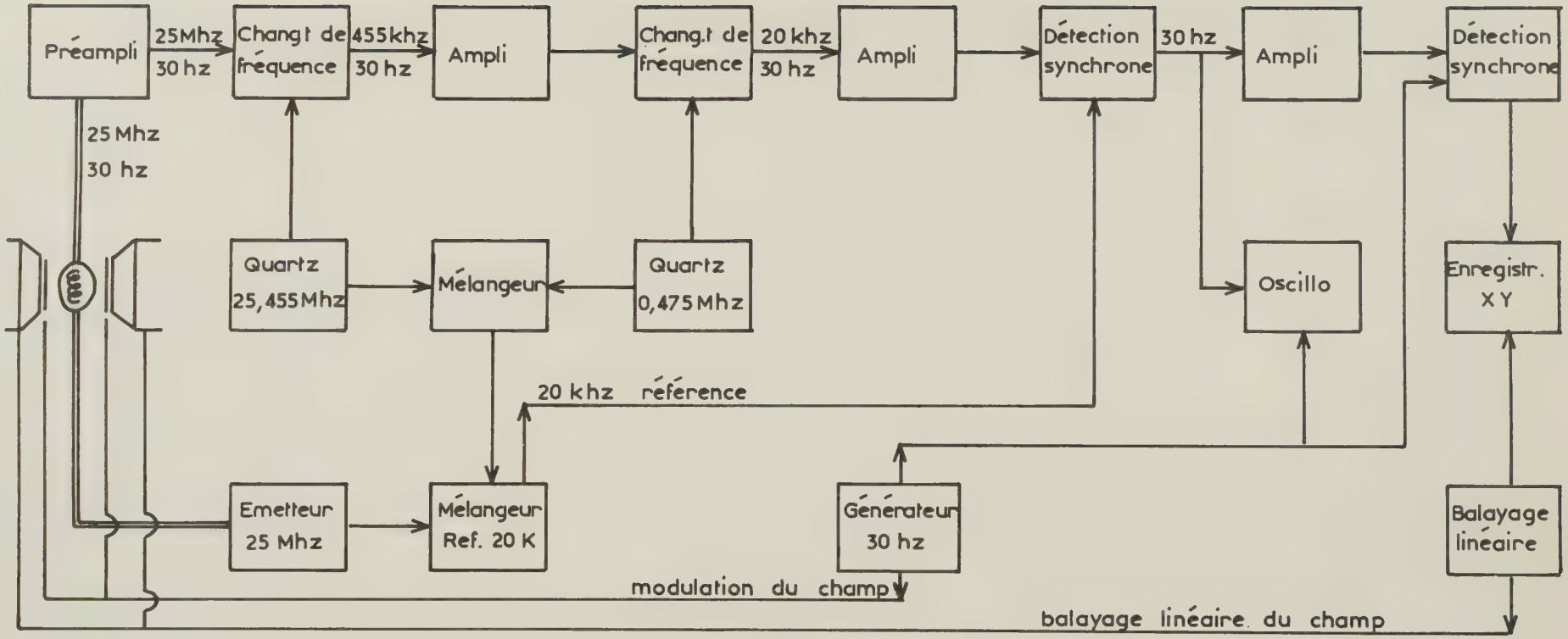


Schéma de principe du spectrographe "large-bande" TRUB-TAUBER K.I.S.25

ANNEXE 4

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) R.M.N. Large bande

Nous avons utilisé un spectrographe à induction nucléaire Trüb-Taüber K.I.S. 25, dont un schéma de principe est montré par la figure 1. Le champ magnétique statique est produit par un aimant permanent. Un balayage linéaire de ce champ de $\pm$ 50 G permet d'étudier les raies larges des solides. Le champ de radiofréquence est fourni par un oscillateur piloté par un quartz à 25 MHz (fréquence de résonance des protons dans un champ de 5872 Gauss). La méthode de détection est celle des bobines croisées. Après une première amplification en H.F., le signal est composé d'une onde porteuse à la fréquence de 25 MHz, modulée en basse fréquence (30 Hz). Par changements de fréquence successifs, on fait passer le signal sur une onde 20 KHz modulée à 30 Hz. Une détection de phase à 20 KHz suivie d'une amplification permet d'envoyer le signal sur un oscilloscope, ou bien après une nouvelle détection synchrone à 30 Hz de l'enregistrer sur papier. L'amplitude de la modulation 30 Hz étant petite devant la largeur de raie, c'est la dérivée du spectre d'absorption qui s'inscrit sur l'enregistreur. Le second moment est alors obtenu par intégration numérique. Si nécessaire, il est corrigé du terme de modulation.[1]

Le domaine de températures accessible s'étend de 90°K à 400°K. Les basses températures sont obtenues à l'aide d'un cryostat à circulation d'azote gazeux. La variation du débit permet de faire varier la température. Les hautes températures sont obtenues par chauffage du courant gazeux au moyen d'une résistance. La température de l'échantillon, mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan n'est pas connue à mieux que $\pm$ 1 degré K.

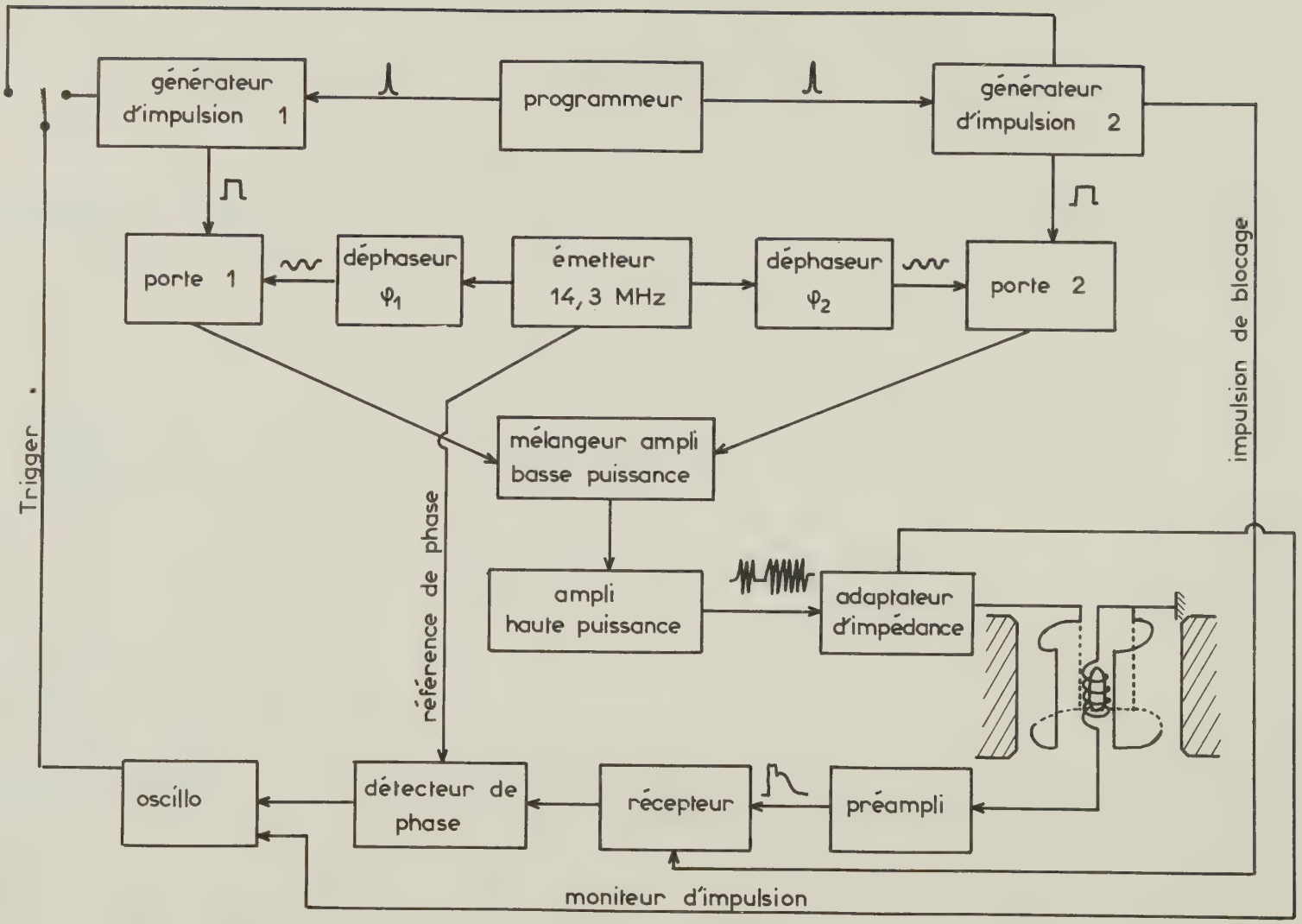


Schéma de principe du spectromètre à impulsions

Nous avons décrit par ailleurs[2] les étalonnages qui nous ont permis de contrôler le bon fonctionnement de cet appareillage.

2) Mesure des temps de relaxation

Nous avons effectué nos mesures de temps de relaxation nucléaires dans le laboratoire de physique de l'Université de Canterbury que dirige le professeur J.G. POWLES. Un schéma de principe du spectromètre à impulsion construit et mis à notre disposition par le Dr. J.H. STRANGE est représenté sur la figure 2. Conçu pour la mesure de T_1 et $T_{1\rho}$ dans les solides, il satisfait aux conditions décrites au § IV-5. Il permet la mesure de $T_{1\rho}$ par la méthode des impulsions déphasées décrite au § IV-4-C.

Un oscillateur piloté par un quartz à 14,3 MHz délivre continuement un signal de radiofréquence. Ce signal alimente, après réglage séparé des phases, deux amplificateurs-portes. Les impulsions sont alors mélangées et amplifiées. La détection utilise la méthode des bobines croisées. Le signal après une première amplification, subit une détection en phase. Afin d'éviter une surcharge du circuit de détection durant l'impulsion, une pont de diodes croisées est placé à l'entrée du préamplificateur, et le récepteur peut être bloqué. Les signaux de précession libre, ainsi que les impulsions de radiofréquence, sont observées sur l'écran d'un oscilloscope (cf. figure VII-5). Nous avons travaillé avec des impulsions de champ H_1 d'amplitude de l'ordre de 7 G (durée d'une impulsion de 90° environ 8,5 μ sec) et un temps de récupération d'environ 10 μ sec. Pour la mesure de $T_{1\rho}$, l'appareil peut délivrer des impulsions de durée allant jusqu'à 10 sec sans décroissance apparente de l'amplitude de H_1.

Le domaine de températures exploré s'étend de 77 à 500°K. Le cryostat basse température, décrit par NORRIS et STRANGE[3], utilise une injection directe et contrôlée d'azote liquide. La stabilité de la température est meilleure que 1/2°K. Un élément chauffant permet de réaliser les températures supérieures à l'ambiante.

Quelques mesures de T_1 ont été effectuées à 10 MHz à l'aide d'un appareil commercial POLARON dérivé du précédent.

(1) E.R. ANDREW, Phys. Rev. 91, 425 (1953)

(2) J.M. CHEZEAU, Thèse 3ème cycle, Bordeaux, (1966)

(3) M.O. NORRIS, J.H. STRANGE, J. Sci. Inst. (J. Phys. E) 2, 1106, (1969)

RESUME DE LA THESE DE

DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES.

Le but de nos recherches était d'étudier la dynamique des molécules et sa relation avec les changements de phase dans les solides moléculaires. Par son sujet, ce travail s'inscrivait dans le programme du Groupe d'études de la physico-chimie des solides moléculaires (R.C.P. n°2).

La résonance magnétique nucléaire est généralement considérée comme une méthode de choix pour l'étude des mouvements moléculaires. Elle est d'application quasi-générale, puisqu'à la différence de la relaxation diélectrique elle ne nécessite pas l'existence d'un dipôle permanent. Elle est moins onéreuse et plus facile à mettre en oeuvre que la diffraction neutronique. La méthode de la R.M.N. la plus largement utilisée jusqu'ici est l'étude du spectre large bande en onde continue. Les variations de ce spectre avec la température permettent de déterminer, pratiquement sans ambiguité, la nature des mouvements qui atteignent les noyaux porteurs de spins. Mais le spectre large bande n'est sensible qu'aux mouvements dont la fréquence de corrélation dépasse un certain seuil, d'environ 30 KHz. Son étude ne donne, sur la dynamique du mouvement, que des résultats fragmentaires et peu précis, sur un petit intervalle de température délimité par la zone d'évolution du spectre. La mesure des temps de relaxation pallie cette défaillance de la R.M.N. large bande. Elle permet d'étudier la dynamique moléculaire sur un large domaine de températures et d'obtenir des renseignements quantitatifs précis sur la fréquence et l'enthalpie d'activation du mouvement. La théorie et la mesure de la relaxation nucléaire dans le référentiel tournant ($T_{1\rho}$) sont d'un développement récent. Cette nouvelle méthode constitue un complément harmonieux de la méthode plus classique de la relaxation dans le référentiel du laboratoire (T_1), en étendant largement vers les basses fréquences la gamme des fréquences du mouvement accessibles par les méthodes de la R.M.N. La première

partie de la thèse constitue un exposé détaillé de ces méthodes de la R.M.N. appliquées à l'étude de l'état solide. Les fondements théoriques de la R.M.N., indispensables à une bonne compréhension des mesures et à une interprétation rigoureuse y sont développés. Cependant, l'accent y est mis surtout sur la comparaison des possibilités offertes par les différentes méthodes, et leur complémentarité est mise en évidence. Dans le cas de la relaxation dans le référentiel tournant, une bibliographie exhaustive sur les solides déjà étudiés vient compléter la description des méthodes et des théories.

La deuxième partie présente les résultats originaux obtenus à l'aide des différentes méthodes de la R.M.N.

L'étude en large bande de $Ba\,Ca_2\,(CH_3\,CH_2\,COO)_6$ montre que les groupements éthyles des ions propionates sont, à la température ambiante, animés d'un mouvement de réorientation qui permet d'expliquer la symétrie cubique du cristal. Le changement de phase à 265°K est lié à une modification de ce mouvement. Toutefois, la réorientation des groupes méthyles se poursuit à la plus basse température d'étude : 100°K.

Pour étudier les mouvements moléculaires de l'hexaméthyléthane entre 85°K et le point de fusion, nous avons enregistré le spectre large bande et mesuré les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$. Les résultats obtenus par les trois méthodes sont parfaitement cohérents et complémentaires. Ils ont permis de déterminer la nature des différents mouvements moléculaires, leur fréquence et leur enthalpie d'activation. Au-dessous de la transition thermique à 152,5°K, la réorientation des groupes méthyles et un mouvement de réorientation moléculaire anisotrope apparaissent simultanément et avec le même temps de corrélation. Au-dessus de cette transition, un mouvement de réorientation isotrope décelé par la large bande permet de rendre compte de la symétrie cubique du site moléculaire. Les temps de relaxation permettent de mesurer l'enthalpie d'activation de ce processus. Enfin, au-dessus de 250°K, l'autodiffusion moléculaire devient le mécanisme déterminant la largeur de la raie et $T_{1\rho}$. Les résultats de $T_{1\rho}$, interprétés à l'aide de la théorie de TORREY, permettent de déterminer la fréquence de corrélation associée au mouvement de diffusion dans le domaine de fréquence s'étendant de 20 Hz à 6 MHz. Les résultats sont en accord avec un mécanisme de diffusion par lacunes. Cette

étude montre que les mesures de temps de relaxation dans le référentiel tournant sont bien adaptées à l'étude de la diffusion dans les cristaux plastiques.

La complémentarité des méthodes de la R.M.N. apparaît de nouveau dans l'étude de trois composés hexa-substitués du benzène : le 1-2-3 trichlorotriméthyl benzène, le dichlororurène, le tétrachloroparaxylène. S'appuyant sur des mesures large bande préalables, nos mesures de temps de relaxation permettent de préciser la fréquence et l'enthalpie d'activation du mouvement de la molécule dans son plan, déjà décelé auparavant. La double information apportée par T_1 et $T_{1\rho}$ permet de mettre en évidence l'existence d'une fonction de distribution des temps de corrélation, et dans une certaine mesure, permet même d'en évaluer la forme et la largeur. Par la comparaison de nos résultats avec ceux de la relaxation diélectrique dans le cas du 1-2-3 trichlorotriméthylbenzène, nous avons obtenu une vérification probante de la validité de la théorie de CONNOR, que nous avons étendue à $T_{1\rho}$. En appliquant cette théorie à des composés non polaires, le dichlorodurène et le tétrachloroparaxylène, nous avons montré que la R.M.N. apporte une information nouvelle sur les fonctions de distribution des temps de corrélation, alors même que la relaxation diélectrique n'est plus applicable. Par la comparaison des résultats obtenus dans le dérivé polaire et trois dérivés non polaires de la série (en incluant l'hexaméthylbenzène), nous avons mis en évidence des similitudes sur la nature des mouvements, mais également un comportement particulier du 1-2-3 trichlorotriméthylbenzène, comportement que l'on attribue à la présence du dipôle.

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1970

Le Président du Conseil Transitoire de Gestion,

A. MARCHAND